



Maria João de
Almeida Farinha
Batista

Comportamento de elementos químicos no sistema
rocha-solo-sedimento-plantas na área mineira de
Neves Corvo: Implicações Ambientais



Maria João de Almeida Farinha Batista **Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-plantas na área mineira de Neves Corvo: Implicações ambientais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Geociências, realizada sob a orientação científica do Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto, Professor Catedrático do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro e, co-orientação científica da Doutora Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu, Professora Associada com Agregação do Departamento de Ciências do Ambiente do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

o júri

presidente

Reitora da Universidade de Aveiro

Doutor Manuel Carlos Serrano Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Edmundo Manuel Cardoso Fonseca
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor António Jorge Gonçalves de Sousa
Professor Associado com Agregação do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

Doutora Maria Manuela Silva Nunes Reis Abreu
Professora Associada com Agregação do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Doutor Eduardo Anselmo Ferreira da Silva
Professor Associado com Agregação da Universidade de Aveiro

Doutora Virgínia Gomes Fatal Pereira
Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Doutor José Maurício Azcué
Professor da Escola Americana de Lisboa

agradecimentos

A elaboração do presente estudo implicou o envolvimento de um elevado número de pessoas. A todas devo um sincero agradecimento, nomeadamente: Ao Prof. Manuel Serrano Pinto pela sua orientação que permitiu a realização deste trabalho. À Prof. Maria Manuela Abreu pela sua co-orientação numa fase crucial deste trabalho, em especial pelos seus valiosos conselhos que me guiaram neste trabalho e, que me vão concerteza servir de guia em trabalhos futuros. Ao Dr. Luis Martins pelo imprescindível apoio que me deu, em nome próprio e do Instituto Geológico e Mineiro. Ao Prof. Jorge de Sousa pelos seus valiosos conselhos no tratamento estatístico dos dados. Ao Prof. Fernando Rocha que possibilitou a obtenção dos dados mineralógicos. À Dra Virginia Pereira pela ajuda que me prestou sempre que solicitada. Ao Dr. Pedro Carvalho, Eng. Augusto Franco, Eng Augusto Ferreira e Eng. Paula Sarmento pelo apoio que me prestaram sempre que necessitei de informação de natureza técnica e científica e apoio logístico da empresa SOMINCOR. À Teresa Tavares e à Catarina Joaquim que possibilitaram a realização das extracções selectivas paralelas no Laboratório de Geoquímica do ISA. Ao Dr. Eduardo Ferreira da Silva que possibilitou a leitura das extracções paralelas no Laboratório de Geoquímica do Depart. de Geociências da Universidade de Aveiro. Ao Paulo Morgado, pelo seu apoio no tratamento físico das amostras de sedimentos. Ao João Fernandes pelo seu apoio no tratamento físico e arquivo das amostras. Ao Sr. Leal pelo seu apoio imprescindível no trabalho de campo. Aos meus colegas e amigos que muito contribuíram com os seus conselhos e sugestões, nomeadamente o António Ferreira, Manuela Inácio, Mário Mil-Homens, Daniel Oliveira, Lúcia Quental, Diogo Rosa e Graça Brito. Ao Instituto do Ambiente que financiou parcialmente as análises químicas deste trabalho. À Fundação para a Ciência e Tecnologia/Programa PRAXIS XXI no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio pela Bolsa que me concedeu.

À minha querida família, meus pais, Alfredo e Adelina, minha irmã Isabel, sobrinha Carolina e cunhado Victor e ao meu primo João. A eles devo um agradecimento especial, pelo apoio, e força que sempre me deram.

E por fim, ao Pedro por todo o carinho que me tem dado.

resumo

A Mina de Neves Corvo encontra-se numa das principais províncias metalogénicas de sulfuretos maciços polimetálicos, a Faixa Piritosa Ibérica, sendo ainda uma das poucas minas em laboração na Europa. Trata-se do mais importante depósito mineral descoberto em Portugal e, um dos mais importantes jazigos de cobre do Mundo. Considera-se portanto importante o impacto socio-económico da extracção do minério a partir do subsolo naquela região. Daí a necessidade de estudar melhor o impacto químico no meio superficial da área da Mina de Neves Corvo, e na região, onde também se encontram seis explorações antigas.

O objectivo deste estudo foi o de caracterizar o comportamento geoquímico dos elementos sujeitos a circulação num sistema onde o equilíbrio existente no ambiente primário foi quebrado pela extracção do minério e assim avaliar o seu efeito no ambiente geoquímico superficial.

Analizou-se o comportamento geoquímico de um conjunto de elementos, nomeadamente, Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sn e Zn, por os mesmos terem uma influência importante no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área de estudo e por os mesmos estarem directa ou indirectamente mais relacionados com a actividade mineira passada e presente nesta região. Determinaram-se alguns elementos no solo total, em várias fracções do solo, nas estevas e nos sedimentos. A esteva foi a planta escolhida por ser o arbusto dominante bem adaptado na região. Aqueles elementos revelaram um comportamento geoquímico próprio, embora entre alguns, como o Al e o Fe, existam semelhanças de comportamento nos solos e, entre outros, como o Cu e o Zn, existam algumas situações de antagonismo na sua absorção por parte da esteva. O As foi ainda determinado nas suas formas As(III) e As(V), devido à maior toxicidade que estas podem representar para as estevas, e verificou-se que esta planta assimila principalmente formas orgânicas de As, não excedendo os limites de toxicidade relativamente às formas inorgânicas mais tóxicas, e acumulando concentrações elevadas de As sob formas orgânicas. A tentativa de identificação de concentrações anómalas de Cu nos solos, devidas às rochas a partir das quais os mesmos se desenvolveram e, das concentrações que além dessa origem, fossem também devidas a actividade mineira da região, foi também procurada, por meio de um exercício estatístico que, com as devidas reservas, culmina com a delimitação de uma área e de um teor limite. Com o tratamento estatístico multivariado a um conjunto mais vasto de elementos químicos analisados em solos e sedimentos observou-se, relativamente aos solos, que determinados grupos de elementos poderiam ser correlacionados com as formações do Complexo Vulcano Sedimentar nas quais esses se desenvolviam e em certos casos também com áreas perturbadas pela actividade mineira nestas formações, enquanto outros grupos estavam mais correlacionados com as formações do Flysch ou áreas não perturbadas pela actividade mineira. As conclusões basearam-se na preciosa informação geoquímica histórica e actual, que ajudaram a compreender alguns dos fenómenos ocorridos no ambiente geoquímico superficial na área deste estudo.

abstract

The Neves Corvo Mine is situated in one of the world's most important massive sulphide metallogenic provinces, the Iberian Pyrite Belt and is one of the few mines still operating in Europe. This mine is the most important mineral deposit discovered in Portugal and one of the most important copper deposits in the world and hence, exerts an important socio-economic impact in the region.

The objectives of this study are to characterise the geochemical behaviour of mobile elements in a system where the existing equilibrium has been disturbed by ore extraction at Neves Corvo and 6 other ancient mining works, and thereby evaluate its effect on the superficial geochemical environment.

The geochemical behaviour of Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sn and Zn were determined since these are largely influenced in the system rock-soil-sediment-plant within the study area and because these elements are directly or indirectly linked to past and present ore extraction processes in the region.

In this study were determined different sets of elements in the total soil, in different soil fractions, in *Cistus ladanifer* and in sediments. *Cistus ladanifer* was chosen because of its greater abundance in the study area implying its better adaptation to the environment. The study revealed that some elements chosen had particular behaviour and that Al and Fe behaved similarly in these soils, whereas in Cu and Zn, there were signs of incompatibility with respect to absorption by *Cistus ladanifer* plants.

As (III) and (V) species were determined due to the toxicity that these two inorganic forms of As can present to the *Cistus ladanifer*. The study showed that the plant predominantly assimilates and accumulates the organic forms of As and does not exceed the levels of toxicity generated by the inorganic As species.

The identification of anomalous concentrations of Cu in soils was studied through statistical methods to check whether Cu concentration was solely due to the rocks from which they are derived or whether these are mining-induced. The study demarcates areas considered anomalous through a cut-off concentration.

Multivariate statistics of a much larger range of elements in soils (and sediments) showed that there are groups of elements that can be correlated with the Volcano-Sedimentary Formation from which the soils are derived and in some cases with areas disturbed by mining activities of these same Formation. Other groups of elements are more correlated to the Flysch sediments or less disturbed areas.

The conclusions from this study are based on the precious historical and recent geochemical information that helps to understand some of the phenomena that have occurred in the superficial geochemical environment within the study area.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 ENQUADRAMENTO E INTERESSE DO TRABALHO	1
1.2 OBJECTIVOS	3
1.3 PREOCUPAÇÕES AMBIENTAIS DA EMPRESA MINEIRA SOMINCOR	3
2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA	5
2.1 LOCALIZAÇÃO	5
2.2 CLIMA	6
2.3 GEOMORFOLOGIA	11
2.4 HIDROGRAFIA E OS SEDIMENTOS	13
2.5 HIDROGEOLOGIA	17
2.6 FLORA	19
2.7 CAPACIDADE DE USO DO SOLO	20
2.8 DENSIDADE POPULACIONAL	21
3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES	23
3.1 GEOLOGIA	23
3.2 MINERALIZAÇÃO	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1 INTRODUÇÃO	35
4.2 SOLOS	35
4.2.1 Solos e respectivo material originário da 2ª Campanha	35
4.2.2 Solos colhidos na 1ª Campanha	37
4.3 SEDIMENTOS	39
4.4 PLANTAS	41
4.5 ANÁLISE QUÍMICA	42
4.5.1 Solos e material originário	42
4.5.2 Análise química das estevas	44
4.5.3 Análise química dos sedimentos	45
4.6 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SOLOS	45
4.7 QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS	47
4.7.1 Qualidade das análises totais dos solos através do padrão	49

CT3	
4.7.2 Qualidade dos dados resultantes das análises totais dos solos através de duplicados de campo e analíticos	52
4.7.3 Qualidade dos dados obtidos nas análises das extracções parciais das amostras de solo	61
5.7.4 Qualidade das análises totais das plantas raiz e folha no padrão CT3	68
4.7.5 Qualidade das análises nos sedimentos de corrente no padrão CT3 e simultâneamente nas amostras	69
4.8. TRATAMENTO DOS DADOS	74
4.8.1 Análises totais dos solos colhidos na 1ª e 2ª Campanhas	74
4.8.2 Análises parciais dos solos colhidos na 2ª Campanha	77
4.8.3 Plantas: folha e raíz	78
4.8.4 Sedimentos	79
5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS	81
5.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS	81
5.2 pH DOS SOLOS	84
5.3 MINERALOGIA DAS AMOSTRAS DE SOLO	85
6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS	95
6.1 INTRODUÇÃO	95
6.2 Al- ALUMÍNIO	108
6.2.1 Alumínio nos solos	110
6.2.2 Alumínio nas estevas	113
6.2.3 Alumínio nos sedimentos	117
6.3 As – ARSÉNIO	119
6.3.1 Arsénio nos solos	122
6.3.2 Arsénio nas estevas	126
6.3.3 Especiação do Arsénio nos solos folhas e raiz dos locais 82A e 145A e solos superficiais de 12A, 132A, 134A, 137A, 159A, 174A e 195A	130
6.3.4 Arsénio nos sedimentos	137
6.4 Cu - COBRE	140

6.4.1	Cobre nos solos	143
6.4.2	Extracções parciais do Cu nos solos da 2ª Campanha	147
6.4.3	Cobre nas estevas	150
6.4.4	Cobre nos sedimentos	155
6.5	Fe - FERRO	157
6.5.1	Ferro nos solos	160
6.5.2	Extracções parciais do Ferro nos solos da 2ª Campanha	164
6.5.3	Ferro nas estevas	165
6.5.4	Ferro nos sedimentos	171
6.6	Mn – MANGANÊS	173
6.6.1	Manganês nos solos	176
6.6.2	Extracções parciais do Manganês nos solos da 2ª Campanha	180
6.6.3	Manganês nas estevas	181
6.6.4	Manganês nos sedimentos	186
6.7	Pb – CHUMBO	188
6.7.1	Chumbo nos solos	192
6.7.2	Extracções parciais do Chumbo nos solos da 2ª Campanha	196
6.7.3	Chumbo nas estevas	197
6.7.4	Chumbo nos sedimentos	203
6.8	S – ENXOFRE	204
6.8.1	Enxofre nas estevas	207
6.8.2	Enxofre nos sedimentos	209
6.9	Sn - ESTANHO	211
6.9.1	Estanho no solos	214
6.9.2	Estanho nas estevas	217
6.9.3	Estanho nos sedimentos	221
6.10	Zn – ZINCO	223
6.10.1	Zinco nos solos	225
6.10.2	Extracções parciais do Zinco nos solos da 2ª Campanha	230
6.10.3	Zinco nas estevas	232
6.10.4	Zinco nos sedimentos	236

6.11 OUTROS ELEMENTOS	239
7. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS	241
7.1 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS DOS SOLOS COLHIDOS NA 1ª CAMPANHA	241
7.1.1 Comparação entre grupos de elementos segundo a Análise Factorial em Componentes Principais (ACP) de litologias diferentes e do conjunto	242
7.1.2 Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo a Análise Factorial de Correspondências (AFC)	249
7.2 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS DOS SOLOS COLHIDOS NA 2ª CAMPANHA	255
7.2.1 Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)	257
7.2.2 Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC) e análise Discriminante (AD)	265
7.2.3 Análise de regressão para separação entre ocorrência natural e antrópica: Caso do Cobre	273
7.3 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS DO CONJUNTO: FOLHA-RAIZ-SOLO TOTAL-SOLO EXTRACÇÃO DE ACNH4-pH	285
7.3.1 Comparação entre grupos de elementos segundo a Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)	287
7.3.2 Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)	290
7.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE EXTRACÇÕES PARCIAIS E pH DOS SOLOS	296
7.4.1 Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)	297

7.4.2 Comparação entre grupos de variáveis qualitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)	301
7.5 ANÁLISE COMPARATIVA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NOS SEDIMENTOS	306
7.5.1 Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)	308
7.5.2 Comparação entre grupos de variáveis qualitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)	312
7.5.3 Definição da anomalia no caso dos sedimentos da área em estudo	315
8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	323
8.1 CONCLUSÕES	323
8.2 SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	340
9. BIBLIOGRAFIA	341

ANEXOS

ANEXO 1. DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE COBRE POR EXTRACÇÃO A FRIO, MÉTODO UTILIZADO NOS ANOS 70 NOS EX-SERVIÇOS DE FOMENTO MINEIRO NO LABORATÓRIO DE BEJA PARA SOLOS E SEDIMENTOS DE CORRENTE	355
ANEXO 2. EXTRACÇÕES SELECTIVAS	357
ANEXO 3. ESPECIAÇÃO DO ARSÉNIO	361
ANEXO 4. ESTATÍSTICOS DAS AMOSTRAS DA 1ª CAMPANHA	363
ANEXO 5. ESTATÍSTICOS DAS AMOSTRAS DA 2ª CAMPANHA	365
ANEXO 6. ESTATÍSTICOS DAS AMOSTRAS DE TODA A ÁREA DA 2ª CAMPANHA	367
ANEXO 7. ESTATÍSTICOS DAS AMOSTRAS DAS RAÍZES DAS ESTEVAS	369
ANEXO 8. ESTATÍSTICOS DAS AMOSTRAS DAS FOLHAS DAS ESTEVAS	371

ANEXO 9. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DE TODOS OS SOLOS DA 1ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	373
ANEXO 10. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO CVS DA 1ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	375
ANEXO 11. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO FLYSCH DA 1ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	377
ANEXO 12. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DE TODOS OS SOLOS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	379
ANEXO 13. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO CVS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	381
ANEXO 14. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO FLYSCH DA 12ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	383
ANEXO 15. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS E. TOTAL-SOLO AcNH_4-FOLHA-RAIZ-pH DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	385
ANEXO 16. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DAS FRACÇÕES PARCIAIS DOS SOLOS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0,05$	387
ANEXO 17. MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SEDIMENTOS PARA $p < 0,05$	389
ANEXO 18. GRÁFICOS ELEMENTO/ELEMENTO DE NORMALIZAÇÃO	391

Lista das Figuras

Fig. 2.1.1 Enquadramento geográfico da área de trabalho à escala da região sul de Portugal	5
Fig. 2.2.1 Representação da velocidade média do vento em 4 meses do ano segundo os 8 principais rumos por um período de 1951-1980	7
Fig 2.2.2. Representação gráfica das temperaturas média, máxima e mínima mensais registadas na estação climatológica de Beja no período de 1951-1980	8
Fig.2.2.3 Dados de precipitação média mensal do período 79-96 retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt)	9
Fig. 2.2.4. Representação da precipitação média mensal no período entre 1951-80	9
Figura 2.3.1. Esboço morfológico da pediplanície do Baixo Alentejo e Algarve adaptado de FEIO (1951)	12
Fig. 2.3.2 – Perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras adaptado de FEIO (1951)	13
Fig. 2.4.1. Distribuição da rede hidrográfica da área em estudo e seu enquadramento ao nível da bacia do Rio Guadiana	14
Fig.2.4.2 Dados de Caudais médios mensais em m ³ /s monitorizados na Ribeira de Oeiras retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt)	15
Fig.3.1.1 Representação da área de estudo num enquadramento regional do Baixo Alentejo e Algarve, Zona Sul Portuguesa (ZSP) e Orla Meridional (Adaptado de OLIVEIRA <i>et al.</i> , 1992).	24
Fig. 3.1.2 Regiões morfoestruturais da Península Ibérica, (mapa adaptado de QUESADA, 1992)	25
Fig. 3.1.3 Coluna litoestratigráfica de Neves Corvo (Adaptado de CARVALHO <i>et al.</i> , 1993).	26
Fig. 3.1.4 - Mapa Geológico da região mineira de Neves Corvo. Digitalizado a partir de LECA <i>et al.</i> (1983)	29
Fig. 4.2.1.1.- Localização da amostragem de solos superficiais e material originário sobre os quais se desenvolveram, bem como os locais onde foi possível colher estes solos e ainda estevas	36
Fig. 4.2.2.1. Imagem geoquímica do Cu (mg kg ⁻¹) a 100x100 m e, selecção da densidade 500x500 m assinalada no mapa, dos solos colhidos na região de Neves Corvo no início dos anos 70 e analisados por extracção a frio.	39
Fig. 4.3.1 – Representação da localização das amostras de sedimentos colhidas para este trabalho em 1998	40
Fig. 4.5.1- Distribuição das isolinhas dos teores de As (mg kg ⁻¹) nos solos superficiais e	

localização dos solos para colheita das amostras que foram sujeitas a especiação do As.	44
Fig. 4.6.1. Distribuição na área de estudo das amostras de solos da 1ª e da 2ª Campanhas para caracterização mineralógica por DRX	46
Fig.4.7.2.1. Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado das amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1})	57
Fig. 4.7.2.2. Representação dos diagramas das amostras de rotina versus duplicados de campo das amostras da 2ª Campanha (mg kg^{-1})	59
Fig. 4.7.3.1 Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo para as análises de AcNH_4 (mg kg^{-1})	61
Fig. 4.7.3.2. Representação dos diagramas amostra de rotina versus réplica analítica para as análises de AcNH_4 (mg kg^{-1})	62
Fig. 4.7.3.3. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo para as análises da solução extractante de cloridrato de hidroxilamina (mg kg^{-1})	63
Fig. 4.7.3.4. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus réplica analítica para as análises de cloridrato de hidroxilamina (mg kg^{-1})	63
Fig. 4.7.3.5. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo para as análises de reagente TAMM na obscuridade (mg kg^{-1})	64
Fig. 4.7.3.6. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus réplica analítica para os dados das análises da extracção com reagente TAMM na obscuridade (mg kg^{-1})	64
Fig. 4.7.3.7. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo para os dados das análises da extracção com peróxido de hidrogénio (mg kg^{-1})	65
Fig. 4.7.3.8. Representação dos diagramas amostra de rotina versus réplica analítica para os dados das análises da extracção com peróxido de hidrogénio (mg kg^{-1})	66
Fig. 4.7.3.9. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo para os dados das análises da extracção com reagente TAMM em UV (mg kg^{-1})	66
Fig. 4.7.3.10. - Representação dos diagramas dos resultados das amostras de duplicado de campo versus réplica de duplicado de campo para as análises obtidas das extracções com reagente TAMM em UV (mg kg^{-1})	67
Fig. 4.7.5.1. - Representação dos diagramas amostra de rotina versus duplicado de campo (mg kg^{-1})	72
Fig. 5.1.1. – Classificação dos solos na área de Neves Corvo adaptado da carta 1:25 000 da Secretaria Regional da Agricultura (Carta de Solos de Portugal, 1964)	82

Fig. 5.2.1.- Representação espacial do valor de pH no horizonte superficial dos solos da área mineira de Neves Corvo	84
Fig. 5.3.1 - Representação das formações litológicas com a localização das amostras colhidas nas duas campanhas, onde foram feitas análises de DRX	86
Fig. 6.1.1. – Localização à superfície das massas de Sulfuretos Maciços (adaptado de CARVALHO & BELIZ, 1998) e das minas antigas e exploração actual de Neves Corvo	99
Fig. 6.1.2.- Localização das amostras analisadas para extracção parcial dos elementos (legenda geológica conforme Figura 3.1.2)	103
Fig. 6.1.3. Representação da distribuição espacial de Cu extraído a frio (mg kg^{-1}) em sedimentos na área de Neves Corvo para prospecção estratégica	108
Fig. 6.2.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Alumínio (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	111
Fig. 6.2.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Alumínio (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	112
Fig. 6.2.2.1.- Representação espacial das classes de percentis do Alumínio(mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	115
Fig. 6.2.2.2.- Representação da relação do As solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	116
Fig. 6.2.2.3. -Representação da relação Al-solo e pH no solo em a), Al-folha e pH no solo em b) e Al-raiz e pH no solo em c)	116
Fig. 6.2.3.1.- Representação espacial dos percentis do Alumínio (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	118
Fig. 6.3.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Arsénio (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	124
Fig. 6.3.1.2.- Representação espacial das classes de percentis do Arsénio (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	125
Fig. 6.3.2.1.- Representação espacial das classes de percentis do Arsénio(mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	128
Fig. 6.3.2.2. -Representação da relação do As solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	129
Fig.6.3.2.3 -Representações gráficas da relação As-solo e pH no solo em a), As-folha e pH no solo em b) e As-raiz e pH no solo em c)	129
Fig. 6.3.3.1. - Representação espacial da forma As(III) em alguns solos superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg^{-1})	132
Fig. 6.3.3.2 Representação espacial da forma As(V) em alguns solos superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg^{-1})	134
Fig. 6.3.3.3. - Representação espacial da forma As (total inorgânico) em alguns solos	

superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg^{-1})	135
Fig. 6.3.3.4 - Diagrama binário entre o As inorgânico nos solos superficiais e o pH dos mesmos solos	136
Fig. 6.3.4.1. - Representação espacial dos percentis do Arsénio (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	139
Fig. 6.4.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	145
Fig. 6.4.1.2 - Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	146
Fig. 6.4.2.1- Representação gráfica dos solos analisados para Cu nas extracções parciais em percentagem total das extracções	149
Fig. 6.4.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Cu nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}	149
Fig. 6.4.3.1.- Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	153
Fig. 6.4.3.2. -Representação da relação do Cu solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	154
Fig. 6.4.3.3. -Representação da relação Cu_solo(AcNh_4)-folha em a) e Cu_solo(AcNh_4)-raiz em b) respectivamente	154
Fig.6.4.3.4. -Representações gráficas da relação Cu-solo e pH no solo em a), Cu-folha e pH no solo em b) e Cu-raiz e pH no solo em c)	155
Fig. 6.4.4.1. Representação espacial dos percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	156
Fig. 6.5.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	162
Fig. 6.5.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	163
Fig. 6.5.2.1.- Representação gráfica dos solos analisados para Fe nas extracções parciais em percentagem de extracção	164
Fig. 6.5.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Fe nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}	165
Fig. 6.5.3.1.- Representação espacial dos percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	169
Fig 6.5.3.2. - Representação da relação do Fe no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	170
Fig 6.5.3.3 -Representação da relação Fe_ solo(AcNh_4)-folha em a) e Fe_ solo(AcNh_4)-raiz em b) respectivamente	170
Fig.6.5.3.4. - Representações gráficas da relação Fe-solo e pH no solo em a), Fe- folha e	

pH no solo em b) e Fe-raiz e pH no solo em c)	171
Fig. 6.5.4.1. -Representação espacial dos percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	173
Fig. 6.6.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Manganês (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	178
Fig. 6.6.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Manganês (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	179
Fig. 6.6.2.1. - Representação gráfica dos solos analisados para Mn nas extracções parciais em percentagem de extracção	180
Fig. 6.6.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Mn nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}	181
Fig. 6.6.2.3. – Representação das concentrações do Manganês total no solo (Mn), disponível+matéria orgânica(D-MO) e nas estevas, raiz e folha (R-F)	183
Fig. 6.6.3.1.- Representação espacial dos percentis do Manganês (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	184
Fig. 6.6.3.2. - Representação da relação do Mn no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	185
Fig. 6.6.3.3. -Representação da relação Mn_ solo(AcNH_4)-folha em a) e Mn_ solo(AcNH_4)-raiz em b) respectivamente	185
Fig. 6.6.3.4. -Representações gráficas da relação Mn-solo e pH no solo em a), Mn- folha e pH no solo em b) e Mn- raiz e pH no solo em c)	186
Fig. 6.6.4.1. - Representação espacial dos percentis do Manganês (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	188
Fig. 6.7.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Chumbo (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	194
Fig. 6.7.1.2.- Representação espacial das classes de percentis do Chumbo (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	195
Fig. 6.7.2.1. - Representação gráfica dos solos analisados para Pb nas extracções parciais em percentagem de extracção	196
Fig. 6.7.2.2. Representação gráfica dos solos analisados para Pb nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}	197
Fig. 6.7.3.1.- Representação espacial dos percentis do Chumbo (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	200
Fig. 6.7.3.2. - Representação da relação do Pb no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	201
Fig. 6.7.3.3 -Representação da relação Pb_ solo(AcNH_4)-folha em a) e Pb_ solo(AcNH_4)-raiz em b) respectivamente	201
Fig. 6.7.3.4. - Representações gráficas da relação Pb-solo e pH no solo em a), Pb- folha e	

pH no solo em b) e Pb- raiz e pH no solo em c)	202
Fig. 6.7.4.1. - Representação espacial dos percentis do Chumbo (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	204
Fig. 6.8.1.1.- Representação espacial dos percentis do Enxofre (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	208
Fig. 6.8.1.2. –Representação gráfica da relação S-folha e pH do solo em a) e S-raíz e pH do solo em b)	209
Fig. 6.8.2.1. - Representação espacial dos percentis do Enxofre (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	210
Fig. 6.9.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Estanho (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	215
Fig. 6.9.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Estanho (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	216
Fig. 6.9.2.1. – Representação espacial dos percentis do Estanho (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	219
Fig 6.9.2.2. - Representação da relação do Sn no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	220
Fig.6.9.2.3. -Representação da relação Sn-solo e pH no solo em a), Sn- folha e pH no solo em b) e Sn- raiz e pH no solo em c)	220
Fig. 6.9.2.1. - Representação espacial dos percentis do Estanho (mg.kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	222
Fig. 6.10.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Zinco (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha	227
Fig. 6.10.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Zinco (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 2ª Campanha	229
Fig. 6.10.2.1.- Representação gráfica dos solos analisados para Zn nas extracções parciais expressos em percentagem	230
Fig. 6.10.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Zn nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}	231
Fig. 6.10.3.1. - Representação espacial dos percentis do Zinco (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas	234
Fig. 6.10.3.2. –Representação da relação do Zn no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente	235
Fig. 6.10.3.3. - Representação da relação Zn_ solo(AcNh_4)-folha em a) e Zn_ solo(AcNh_4)-raiz em b)	235
Fig. 6.10.3.4. - Representação da relação Zn_ solo(MO)-folha em a) e Zn_ solo(MO)-raiz em b)	236
Fig.6.10.3.5. - Representação da relação Zn-solo e pH no solo em a), Zn-folha e pH no	

solo em b) e Zn- raiz e pH no solo em c)	236
Fig. 6.10.4.1. - Representação espacial dos percentis do Zinco (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas	238
Fig. 7.1. – Localização das amostras colhidas na 1ª Campanha na área de trabalho	241
Fig. 7.1.1.1 – Representação do 1º Plano factorial das variáveis de todos os solos (59,40% em explicação do plano)	248
Fig.7.1.1.2 -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) nas amostras do CVS (53,06% explicação do plano) e b) nas amostras das litologias representadas pelo Flysch (60,8% de explicação do plano)	248
Fig. 7.1.2.1. – Representação do 1º Plano Factorial das as classes das variáveis a) e b) para o conjunto de todos os solos colhidos na 1ª Campanha	251
Fig. 7.1.2.2. - Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) e b) das amostras que representam o CVS	251
Fig 7.1.2.3. – Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) e b) das amostras que representam o Flysch	252
Fig. 7.1.2.4.-Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para o conjunto das amostras. Grupo A e C a negrito foram relacionados com o Flysch e com o CVS respectivamente	253
Fig. 7.1.2.5.-Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para as amostras do CVS a negrito em a) e do Flysch a negrito em b).	254
Fig. 7.2. – Localização das amostras de solos colhidas na 2ª Campanha na área em estudo	256
Fig.7.2.1.1. -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis nas amostras do CVS (53,43% explicação do plano) e nas amostras das litologias representadas pelo Flysch (59,91% de explicação do plano), respectivamente a) e b)	264
Fig.7.2.1.2. -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis nas amostras do conjunto total (56,80% de explicação do plano)	265
Fig. 7.2.2.1. – 1º Plano factorial das variáveis representativas das amostras do CVS	267
Fig. 7.2.2.2. – Representação do 1º Plano Factorial das variáveis representativas das amostras do Flysch	268
Fig. 7.2.2.3. – Representação do 1º Plano Factorial das variáveis do conjunto de todos os solos.	268
Fig. 7.2.2.4. - Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para o conjunto das amostras	269
Fig. 7.2.2.5. -Representação dos eixos resultantes da análise discriminante de acordo com os grupos <i>à priori</i> definidos	270
Fig. 7.2.2.6. – Distribuição espacial dos Grupos A, B e C resultantes da análise discriminante	272

Fig. 7.2.3.1. Representação das mineralizações exploradas e abandonadas e da actual exploração em Neves Corvo	274
Fig. 7.2.3.2. Representação das amostras seleccionadas para o cálculo da regressão	275
Fig. 7.2.3.3. Comparação entre os diagramas box-plot dos pares solos da 1ª Campanha versus 2ª Campanha das variáveis Mn, Fe, Ca e Al respectivamente expressas em mg kg^{-1}	277
Fig. 7.2.3.4. Comparação entre os diagramas box-plot do par solos colhidos na 1ª Campanha do conjunto total versus solos da 2ª Campanha do conjunto da variável Cu (mg kg^{-1})	278
Fig. 7.2.3.5. -Representação dos mapas dos percentis das amostras da 2ª Campanha a) Cu novo real; b) Cu novo teórico c) Cu residual, calculados à custa da equação (valor logaritmicado, em mg kg^{-1})	279
Fig. 7.2.3.6. a) Krigagem isotrópica do Cu das amostras da 2ª Campanha; b) Krigagem isotrópica do Cu teórico calculado à custa de CVS, Mn, Fe, Ca das amostras da 2ª Campanha e c) Mapa residual dos dois anteriores	280
Fig. 7.2.3.7. -Representação dos mapas de amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1}) a) Cu antigo real; b) Cu antigo teórico c) Cu residual as duas primeiras representadas pelos percentis do Cu teórico antigo calculado à custa do modelo e c) representado pelos seus próprios percentis devido à sua baixa gama de valores	281
Fig. 7.2.3.8. a) Krigagem isotrópica do Cu das amostras da 1ª Campanha mg kg^{-1} ; b) Krigagem isotrópica do Cu teórico calculado à custa de CVS, Mn, Fe, Ca das amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1}); c) Krigagem isotrópica da diferença entre os dois mapas anteriores representado aqui pelos seus próprios percentis à semelhança do mapa da Fig. 2.7.3.7.	282
Fig. 7.2.3.9. - Representação do teor de corte (anómalos de 1ª ordem) nas amostras da 2ª Campanha, respectivamente, Cu real, Cu teórico, Cu residual	283
Fig. 7.2.3.10. Representação do teor de corte (anómalos de 1ª ordem) nas amostras da 1ª Campanha, respectivamente, Cu real, Cu teórico, e (anómalos de 1ª ordem) do Cu residual	283
Fig. 7.2.4.11. A e D correspondem respectivamente às projecções das amostras dos percentis do Cu teórico das amostras da 1ª Campanha e 2ª Campanha; B e E correspondem às projecções da estimação da Krigagem Isotrópica com os percentis do Cu teórico da antiga e nova; C e F corresponde à aplicação do teor de corte do percentil do Cu teórico da 1ª Campanha e 2ª Campanha.	284
Fig. 7.3.- Localização das amostras de solos e plantas seleccionadas para a Análise Estatística em estudo com geologia conforme a Fig 3.1.2	286
Fig. 7.3.1.1.- Representação do 1º Plano Factorial calculado a partir da ACP	290
Fig. 7.3.2.1.- Representação dos eixos factoriais de correspondência que compõem o 1º	

plano factorial	292
Fig. 7.3.2.2. – Resultados da análise grupal com 0,50 como distância de corte	293
Fig. 7.3.2.3.- Representação dos grupos calculados para uma distância de corte de 0,5 pela Classificação Ascendente Hierárquica	293
Fig. 7.3.2.4.- Cartografia dos grupos de amostras agrupadas na CAH.A-Classes mais baixas, pH mais alto; B- Classes intermédias, pH intermédio; C-Classes mais baixas, pH mais alto	295
Fig. 7.4.-Localização das amostras com extracção parcial dos elementos, utilizadas no cálculo da Análise Estatística	297
Fig 7.4.1.1.- Representação do 1º Plano Factorial calculado por ACP	301
Fig. 7.4.2.1.- Representação do 1º Plano Factorial	303
Fig. 7.4.2.2. – Resultados da análise grupal com o 0,50 como distância de corte	304
Fig. 7.4.2.3- Representação dos grupos calculados para uma distância de corte de 0,50 pela Classificação Ascendente Hierárquica	305
Fig. 7.4.2.4.- Cartografia dos agrupamentos da CAH. A-Classes mais baixas, pH mais alto; B- Classes intermédias, pH intermédio; C-Classes mais baixas, pH mais alto	306
Fig. 7.5- Localização das amostras das quais se faz o estudo estatístico dos sedimentos da área de Neves Corvo	307
Fig. 7.5.1.1.- Representação das variáveis do 1º Plano Factorial da ACP	312
Fig. 7.5.2.1. – Representação do plano factorial composto pelos eixos 1 e 2 da AFC	314
Fig. 7.5.3.2.- Resultados da análise grupal com 0,50 como distância de corte	314
Fig. 7.5.3.1. – Representação do teor do Ni no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, m+s é o valor da média mais um desvio padrão e m+2s é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação mediana CAH=14 mg kg ⁻¹ e de FERREIRA, 2000 Ni=32 mg kg ⁻¹ (valores de fundo).	318
Fig. 7.5.3.2. – Representação da relação do Ni/Al em mg.kg ⁻¹ no eixo do Y e as amostras no eixo do X, m+s é o valor da média mais um desvio padrão e m+2s é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação medianaCAH/Al =0,00023 mg kg ⁻¹ e de FERREIRA, 2000 Ni/Al=0,0018 mg kg ⁻¹ (valores de fundo).	
Fig. 7.5.3.3. – Representação da relação do Ni/Fe em mg.kg ⁻¹ no eixo do Y e as amostras no eixo do X, m+s é o valor da média mais um desvio padrão e m+2s é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação medianaCAH/Fe =0,00069 mg kg ⁻¹ e de FERREIRA, 2000 Ni/Fe=0,00089 mg kg ⁻¹ (valores de fundo).	318
Fig. 7.5.3.4.– Representação da Ag em mg.kg ⁻¹ no eixo do Y e as amostras no eixo do X, m+s é o valor da média mais um desvio padrão e m+2s é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação mediana=0,1 mg kg ⁻¹ e de FERREIRA, 2000 Ag= 0,05 mg kg ⁻¹ (valores de fundo).	319

Fig. 7.5.3.5. – Representação da relação Ag/Al em mg.kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo do X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação mediana/Al= $0.0000016 \text{ mg.kg}^{-1}$ e de FERREIRA,2000 Ag/Al= $0.000003 \text{ mg.kg}^{-1}$ (valores de fundo).

Fig. 7.5.3.6. – Representação da relação Ag/Fe em mg.kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo do X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação mediana/Fe= $0,000005 \text{ mg kg}^{-1}$ e de FERREIRA, 2000 Ag/Fe= $0,0000014 \text{ mg kg}^{-1}$ (valores de fundo).

320

Lista de Quadros

Quadro 3.2.1 – Minas existentes na área de estudo (Base de Dados SIORMINP, www.igm.pt)	31
Quadro 3.2.2. Descrição das massas mineralizadas de Neves Corvo	32
Quadro 4.7.1.1. – Estatísticos de controle das 7 determinações do padrão CT3 analisado conjuntamente com as amostras da 1ª Campanha de solos (mg kg^{-1})	50
Quadro 4.7.1.2. – Estatísticos de controle das sete determinações do padrão CT3 (mg kg^{-1}) analisado conjuntamente com os solos colhidos na 2ª Campanha	51
Quadro 4.7.2.1-Representação da qualidade analítica para cada elemento para o conjunto de amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1})	53
Quadro 4.7.2.2- Representação da qualidade analítica para cada elemento para o conjunto de amostras colhidas na 2ª Campanha (mg kg^{-1})	55
Quadro 4.7.4.1. – Estatísticos de controle das duas determinações do padrão CT3 (mg kg^{-1})	68
Quadro 4.7.5.1. – Estatísticos de controle das duas determinações do padrão CT3 (mg kg^{-1})	70
Quadro 5.3.1. –Descrição macroscópica/mineralogia da rocha do substrato (LECA <i>et al.</i> , 1983) e da mineralogia dos solos da 2ª Campanha e dos solos da 2ª Campanha	87
Quadro 5.3.2. – Resultados semiquantitativos da análise DRX das amostras totais dos solos colhidos na 2ª Campanha representados em %	88
Quadro 5.3.3.- Minerais da fracção argilosa das amostras de solos colhidas na 2ª Campanha e desenvolvidos a partir das várias formações geológicas	89
Quadro 6.1.1. –A abundância média dos elementos químicos na Crosta, em metassedimentos (xistos) (mg kg^{-1}) (LEVINSON, 1980), Média geométrica de teores totais dos elementos químicos (mg kg^{-1}) em rochas na zona de Neves Corvo (GRIMES <i>et al.</i> , 1994)	97
Quadro 6.1.2 – Teores dos elementos Cu, Zn, S, As e Hg nos vários litótipos na região de Brancanes (adaptado de RICHARDS, 1995)	100
Quadro 6.1.3- Valores de Cu, Zn, As e Hg dos principais litótipos na área de Brancanes e das litologias de referência compilados por RICHARDS (1995)	100
Quadro 6.2.1. – Estatísticos sumários dos teores de Alumínio das duas populações de solos que representam a área	110
Quadro 6.2.2.- Estatísticos do Alumínio na folha e raiz da esteva e solos superficiais (mg kg^{-1})	113
Quadro 6.2.3. – Representação dos estatísticos dos sedimentos de Neves Corvo e	

dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	117
Quadro 6.3.1. – Estatísticos sumários dos teores de Arsénio das duas populações de solos que representam a área	122
Quadro 6.3.2.- Estatísticos dos teores de Arsénio na folha e raiz da esteva e nas amostras de solos do horizonte superficial	126
Quadro 6.3.4. – Representação dos teores de Arsénio nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	138
Quadro 6.4.1. – Estatísticos sumários de Cobre das duas populações de solos que representam a área	143
Quadro 6.4.3. Estatísticos dos teores de Cobre na folha e raiz da esteva e solos superficiais (mg kg ⁻¹)	150
Quadro 6.4.4. – Representação dos teores de Cobre nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	155
Quadro 6.5.1. – Estatísticos sumários de Ferro das duas populações de solos que representam a área	161
Quadro 6.5.3. Estatísticos do Ferro na folha e raiz da esteva e horizonte superficial dos solos (totais e extraídos com NH ₄ Ac)	166
Quadro 6.5.4. – Representação dos teores de Ferro nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	172
Quadro 6.6.1. – Estatísticos sumários do Manganês presente nas duas populações de solos que representam a área	177
Quadro 6.6.3. - Estatísticos do Manganês na folha e raiz da esteva e horizonte superficial dos solos (mg kg ⁻¹)	182
Quadro 6.6.4. – Representação dos teores de Manganês nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	186
Quadro 6.7.1. – Estatísticos sumários dos teores de Chumbo das duas populações de solos que representam a área	192
Quadro 6.7.3. - Estatísticos do Chumbo na folha e raiz da esteva e horizontes superficiais dos solos (totais e extraídos com NH ₄ Ac)	198
Quadro 6.7.4. – Representação dos teores de Chumbo nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	203
Quadro 6.8.1 Estatísticos do Enxofre na folha e raiz da esteva (mg kg ⁻¹)	207

Quadro 6.8.2. – Representação dos teores de Enxofre dos sedimentos de Neves Corvo	209
Quadro 6.9.1. – Estatísticos sumários de Estanho das duas populações de solos que representam a área	214
Quadro 6.9.2. Estatísticos do Estanho contido na folha e raiz da esteva e solos do horizonte superficial	217
Quadro 6.9.3. – Representação dos teores de Estanho nos sedimentos de Neves Corvo	221
Quadro 6.10.1. – Estatísticos sumários dos teores de Zinco das duas populações de solos que representam a área	226
Quadro 6.10.3. - Estatísticos do Zinco na folha e raiz da esteva e nos horizontes superficiais dos solos	232
Quadro 6.10.4. – Representação dos teores de Zinco nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente de fundo do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)	237
Quadro 7.1.1.1. - Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a –0,5 dos solos colhidos na 1ª Campanha tratados sem distinção litológica	243
Quadro 7.1.1.2.- Coeficientes de correlação entre pares de elementos de amostras do CVS e Flysch	244
Quadro 7.1.1.3.- Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para Td-todos os solos; CVS- solos do CVS e Flys- solos do Flysch	246
Quadro 7.1.1.4. % Explicação: Td-todos os solos; CVS- solos do CVS e Flys- solos do Flysch	247
Quadro 7.1.2.1. – Representação da percentagem de explicação para os eixos	250
Quadro 7.2.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a –0,5 dos solos da 2ª Campanha para o conjunto dos 218 solos	258
Quadro 7.2.1.2. -Coeficientes de correlação entre pares de elementos de amostras do CVS e Flysch	259
Quadro 7.2.1.3.-Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para Td todos os solos; CVS-solos do CVS; Flys-solos dos Flysch	261
Quadro 7.2.1.4.-Representação da percentagem de explicação e percentagem de explicação acumulada para os eixos que explicam 100% dos três conjuntos de dados	263
Quadro 7.2.2.1. – Representação da percentagem de explicação para os eixos e percentagem de explicação acumulada para os três conjuntos de dados	267

Quadro 7.2.3. Matriz de correlação de Pearson das variáveis 1ª Campanha versus 2ª Campanha que entram na equação	278
Quadro 7.3.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a –0,5 dos solos-folhas-raízes	287
Quadro 7.3.1.2. -Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para o conjunto solos totais-folha-raiz-AcNh4-pH	288
Quadro 7.3.1.3.- % Explicação para o conjunto de todos os solos (Td) de amostras e de variáveis calculadas	289
Quadro 7.3.2.1. – Representação da percentagem de explicação para os eixos	291
Quadro 7.4.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a –0,5 das concentrações extraídas para cada análise parcial	298
Quadro 7.4.1.2. -Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para o conjunto de extracções parciais	299
Quadro 7.4.1.3. - % Explicação para o conjunto de amostras e de variáveis calculadas	300
Quadro 7.4.2.1. –% Explicação para os eixos da AFC	303
Quadro 7.5.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a –0,5 das concentrações extraídas para cada análise parcial	308
Quadro 7.5.1.2. -Representação dos 4 primeiros eixos factoriais que representam agrupamentos dos sedimentos	310
Quadro 7.5.1.3.- % Explicação para o conjunto de amostras e de variáveis calculadas	311
Quadro 7.5.2.1. – Representação % Explicação para os eixos da AFC	313
Quadro 7.5.3.1.- Representação dos 7 graus de geoacumulação (MÜLLER, 1979 in FERREIRA <i>et al.</i> , 2001)	315
Quadro 7.5.3.2 – Índices de Geoacumulação representados pelo número de amostras em cada elemento referente a cada grau de poluição, estes de 0-6 correspondendo às classificações designadas no Quadro 7.5.4.1.	316
Quadro 7.5.3.3.- Representação das amostras por áreas em função da sua posição relativamente à média (entre parênteses está o número da amostra)	321

1. INTRODUÇÃO

1.1 ENQUADRAMENTO E INTERESSE DO TRABALHO

Existe uma multiplicidade de ciclos envolvendo interacções entre o manto, a crosta, a biosfera, a atmosfera e a hidrosfera, cada um desenvolvendo e mantendo uma composição química distinta, os quais são designados como *ciclos geoquímicos* (SKINNER,1986). Assim, todos os depósitos minerais encontrados na Terra foram o resultado de um ou mais ciclos geoquímicos. Muitas conclusões podem ser tiradas do estudo dos ciclos geoquímicos havendo dois factores importantes a considerar:

- A energia que entra e sai no decurso de um ciclo geoquímico: a que vem do interior da Terra, provocando o movimento das placas, a colisão dos continentes, a formação dos vulcões, e a energia que vem do Sol, que aquece a superfície da Terra causando os ventos, as ondas, as correntes, a chuva, a meteorização e muitos outros fenómenos que ocorrem à superfície. Estas duas fontes de energia determinam a evolução natural da Terra.
- O aumento da intervenção humana e a sua interferência neste ciclos outrora “aparentemente estáveis”, pode modificar irremediavelmente os sistemas naturais.

É necessário conhecer o impacto da intervenção humana nos ciclos geoquímicos naturais para poder prever e controlar as suas consequências.

A região mineira onde actualmente se encontra a Mina Neves Corvo vem sendo explorada há mais de um século, tendo-se acumulado, ao longo do tempo, os vestígios deixados pelas várias explorações hoje abandonadas. Nesta região existem seis explorações mineiras abandonadas e uma activa. Por essa razão a área foi escolhida para este estudo, que se propõe determinar em que medida as explorações antigas e a exploração actual influenciam o meio superficial nas suas componentes solo, sedimento e plantas (estevas).

A mina de Neves Corvo encontra-se numa das principais províncias metalogénicas de sulfuretos maços polimetálicos, sendo ainda uma das poucas em laboração na Europa. Trata-se do mais importante depósito mineral encontrado em Portugal e um dos mais importantes jazigos de cobre do mundo, tem cinco massas minerais das quais estão a ser exploradas actualmente quatro. A importância do impacto socio-económico da extracção do minério do subsolo naquela região do Baixo Alentejo e em particular do concelho de

1. INTRODUÇÃO

Castro Verde, resultou na necessidade de estudar melhor o impacto químico no meio superficial da área da Mina de Neves Corvo, bem como da região, onde também se encontram as seis antigas explorações.

O comportamento de alguns elementos químicos presentes nas plantas, nos solos e sedimentos nas imediações das antigas explorações e da Mina de Neves Corvo já foi estudado por alguns autores como FARAGO *et al.* (1992) e RICHARDS (1995) com fins ambientais, e GRIMES *et al.* (1994) para fins de prospecção. A leitura destes trabalhos incentiva a um maior conhecimento do comportamento dos elementos químicos nas plantas, solos e sedimentos na região.

Assim, segundo FARAGO *et al.* (1992) o Cu encontra-se em maiores concentrações nas proximidades da mina do que em áreas nas proximidades de Almodovar e aponta ainda duas razões para este facto. A primeira razão seriam as anomalias de fuga a partir do jazigo através de zonas de fraqueza como falhas verticais e, a segunda razão, seria o material particulado que circula no ar proveniente da actividade mineira que assim se depositaria nos horizontes superficiais dos solos e nas folhas das plantas nas proximidades da mina. Considera então que, e segundo a classificação de BAKER (1981) in FARAGO *et al.* (1992) as plantas dos géneros *Cistus* e *Quercus* são acumuladores de Cu nas proximidades de Neves Corvo em contraste com as mesmas plantas amostradas em Almodovar.

Também os resultados químicos apontados por RICHARDS (1995) para o Cu, Zn, As, Fe e Hg relativos aos solos desenvolvidos nas formações do Anticlinal de Neves Corvo e de Brancanes apontam valores mais baixos do que os obtidos para as rochas nas mesmas formações. Assim, conclui que ou uma das campanhas não foi representativa (a da rocha provavelmente) ou que aqueles resultados se devem ao comportamento dos elementos durante os processos de alteração da rocha. Assim, a menos que fosse feita uma amostragem em perfil vertical nos solos dessas formações não se poderia tirar conclusões quanto à sua mobilidade.

GRIMES *et al.* (1994) consideram ainda que a combinação de métodos de amostragem apropriados com técnicas sensíveis multielementares de análise (com muito baixos limites de detecção) tornaria possível detectar jazigos confinados a profundidade.

Os argumentos apresentados pelos autores mostram tratar-se de um tema que merece mais estudo e atenção, em especial numa região onde ainda existe uma mina activa e de grande importância.

1.2. OBJECTIVOS

O principal objectivo deste trabalho é caracterizar o comportamento dos elementos químicos retirados do equilíbrio, sujeitos a circulação num sistema onde esse mesmo equilíbrio foi quebrado pela extracção do minério, assim como avaliar o seu efeito no ambiente geoquímico superficial.

Outro objectivo é determinar a distribuição dos teores dos metais nos solos das zonas envolventes: da área mineira a ser explorada presentemente, de um jazigo não explorado, e ainda, de áreas mineiras abandonadas.

É ainda objectivo deste trabalho determinar características de anomalias naturais e de anomalias provocadas pela actividade mineira e fazer a sua distinção. Para esse efeito, tenta-se determinar as diferenças existentes quando se compara a imagem geoquímica dos valores obtidos da análise simultânea de amostras de solo de arquivo, com a imagem geoquímica dos valores obtidos nas amostras de solo colhidas nos mesmos locais no decurso deste estudo e analisadas na mesma fracção granulométrica e pelo mesmo método.

As amostras de arquivo consistem em amostras colhidas no início dos anos 70, na época em que o Instituto Geológico e Mineiro (ex- Serviço de Fomento Mineiro) fazia amostragem de solos nas suas campanhas de prospecção estratégica nesta região, no decurso deste trabalho estas amostras serão designadas de 1ª Campanha. As amostras de solos colhidas nos mesmos locais para este estudo foram colhidas em 1998 e, são designadas neste trabalho de 2ª Campanha.

1.3. PREOCUPAÇÕES AMBIENTAIS DA EMPRESA MINEIRA SOMINCOR

Do ponto de vista ambiental a empresa SOMINCOR que explora presentemente a Mina de Neves Corvo, tem desenvolvido acções de monitorização das águas da Ribeira de Oeiras. Essa monitorização passa pela instalação de motores de oxigenação da água da ribeira e recolha periódica de água e peixes para análise. Além disso, o esforço da empresa no que diz respeito a práticas de preservação ambiental passa pelo isolamento sempre que

1. INTRODUÇÃO

possível do minério desde a fonte de extracção no jazigo até ao seu destino final que é o porto de Sines.

Nesse sentido, tem montado um sistema de gestão ambiental que controla todas as fases do processo industrial e produção de resíduos, bem como de higiene e segurança no trabalho, e ainda, a aplicação da legislação ambiental em vigor (MORGADO *et al.*, 1998).

De entre os trabalhos feitos ao longo do tempo no Couto Mineiro que visam melhorar as condições ambientais, conta-se o inventário das minas abandonadas as quais classificou em termos de perigosidade, procedendo a análises químicas de controlo da drenagem ácida, bem como de entulhamento das que apresentavam riscos evidentes de segurança (RELATÓRIO DE ACTIVIDADES, 1990).

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

2.1 – LOCALIZAÇÃO

Este estudo decorreu na região mineira que inclui a Mina de Neves Corvo e as suas infra-estruturas nomeadamente a Barragem de Rejeitados, e ainda, algumas minas abandonadas que se encontram escassos quilómetros a NW e SW de Neves Corvo. Esta área situada no concelho de Castro Verde é limitada a norte pela povoação do Lombador e a sul pela povoação de Semblana, ocupa parte das cartas militares 556, 557, 564 e 565 à escala 1/25 000, que compõem a carta corográfica à escala 1/ 50 000 46-C. A sua localização geográfica na Província do Baixo Alentejo pode ser observada na Fig. 2.1.1.

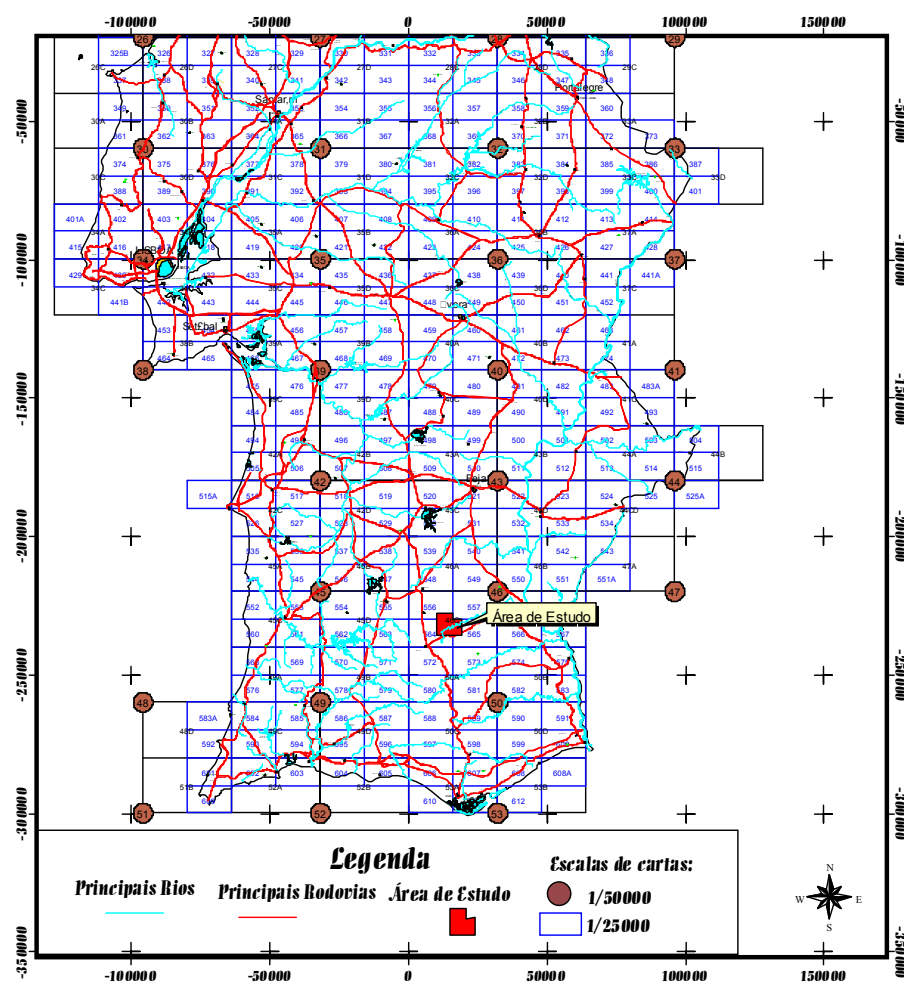


Fig. 2.1.1 Enquadramento geográfico da área de trabalho à escala da região sul de Portugal

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

2.2-CLIMA

Os dados de clima foram recolhidos no Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica para um período de 1951 a 1980 referentes à estação meteorológica de Beja cuja localização é: latitude 38° 01', longitude 7° 52' e, altitude de 246 m. A estação de S. Bárbara dos Padrões situada a uma latitude de 37° 38', longitude de 07° 58' e, altitude de 250 m, forneceu dados que foram recolhidos de relatórios da empresa SOMINCOR e as de séries de precipitação retiradas do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos- <http://www.snirh.inag.pt>) para a mesma estação.

Os dados aqui apresentados relativos à estação de Beja, são: frequência do vento expressa em % do número médio de vezes no mês que o vento esteve numa determinada direcção, aqui representada em oito rumos; velocidade média mensal expressa em km/h; humidade relativa do ar expressa em % sendo 0% ar seco e 100% ar saturado de vapor de água; insolação expressa em horas de sol descoberto. Relativamente à estação Santa Bárbara dos Padrões são apresentados os resultados retirados de “ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA” (1994), do “PROJECTO DE PLANO DE ORDENAMENTO E EXPLORAÇÃO DA CAÇA E DE APROVEITAMENTO TURISTICO-CINEGÉTICO DAS PROPRIEDADES ENGLOBADAS NO COMPLEXO MINEIRO DE NEVES CORVO” (1996) e retirados do SNIRH.

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

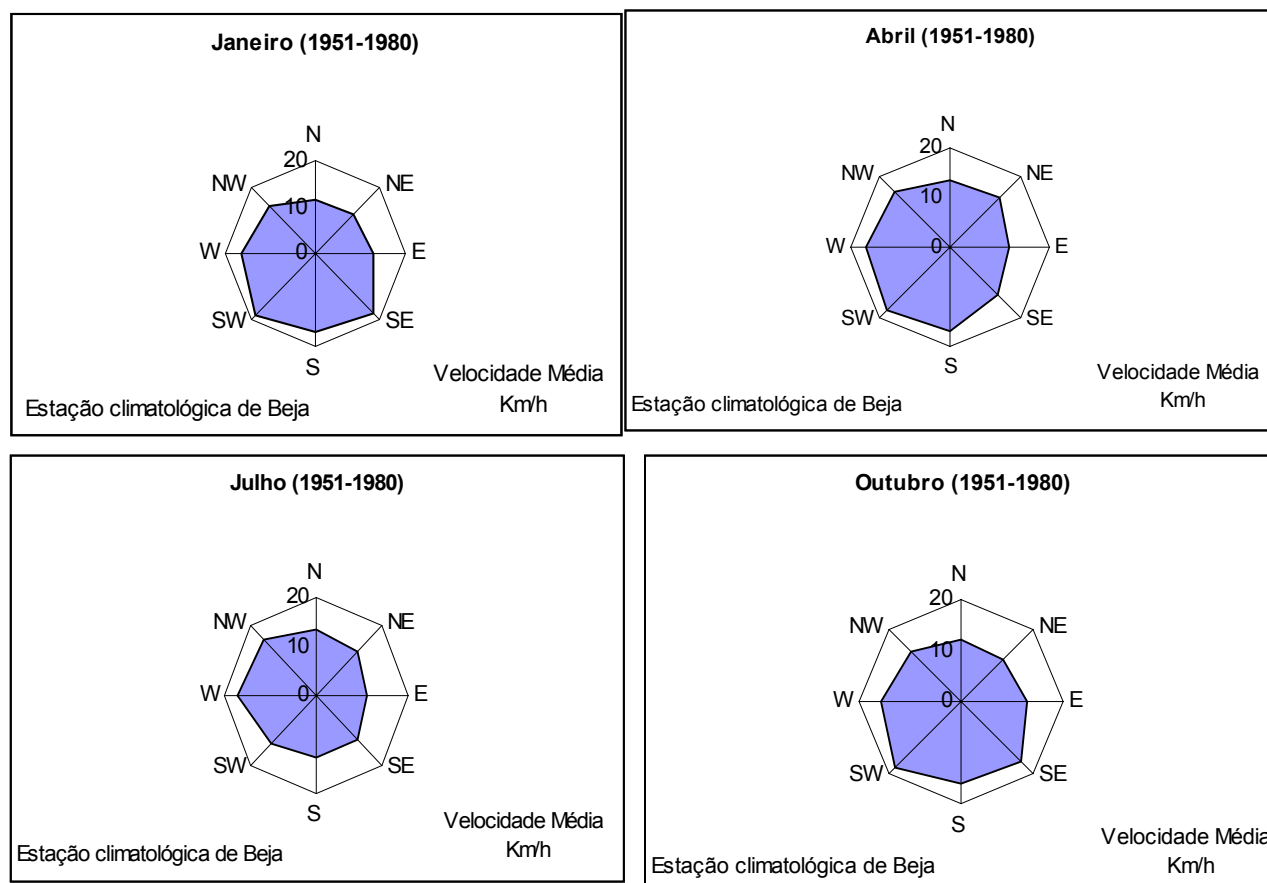


Fig. 2.2.1 Representação da velocidade média do vento em 4 meses do ano segundo os 8 principais rumos por um período de 1951-1980

Como se pode observar na Figura 2.2.1 na Estação Climatológica de Beja (O CLIMA DE PORTUGAL - Normais Climatológicas da Região de «Alentejo e Algarve» correspondentes a 1951-1980, 1991) os ventos apresentam velocidade média superior em Janeiro nas direcções SW e SE, em Abril nas direcções W-SW, em Julho nas direcções W-NW e em Outubro na direcção SW e também de SE. No entanto, as velocidades do vento não são significativamente muito elevadas ao longo do ano. Segundo a ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA (1994) os ventos predominates na região de Neves Corvo são de N-NW.

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

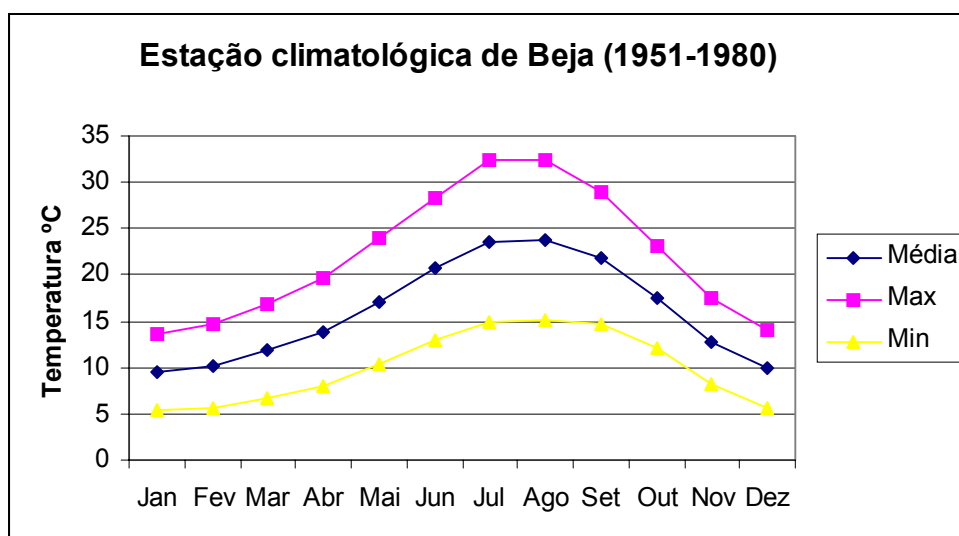


Fig 2.2.2. Representação gráfica das temperaturas média, máxima e mínima mensais registadas na estação climatológica de Beja no período de 1951-1980

As temperaturas registadas na estação de Beja estão representadas no gráfico da Figura 2.2.2. (O CLIMA DE PORTUGAL - Normais Climatológicas da Região de «Alentejo e Algarve» correspondentes a 1951-1980, 1991) onde se verifica não serem muito diferentes das temperaturas que se encontram referidas em ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA (1994) que refere a temperatura média em Janeiro de cerca de 8,2 °C e em Agosto de 23 °C, relativamente à estação de S. Bárbara de Padrões.

A humidade relativa é consideravelmente superior às 6 h da manhã do que às 12 h ou às 18 h, sendo também bastante mais elevada nos meses de Novembro a Março. Os valores de humidade relativa variam de 5% no Verão a 90% no Inverno segundo a ACTUALIZAÇÃO DOS PLANOS DE LAVRA (1994).

A insolação média anual é de 2800 h. Os meses com maior número de horas de insolação são Junho, Julho e Agosto e com menor são, Novembro, Dezembro, Janeiro e Fevereiro.

A precipitação média anual é de 561 mm, sendo a precipitação mensal mais baixa

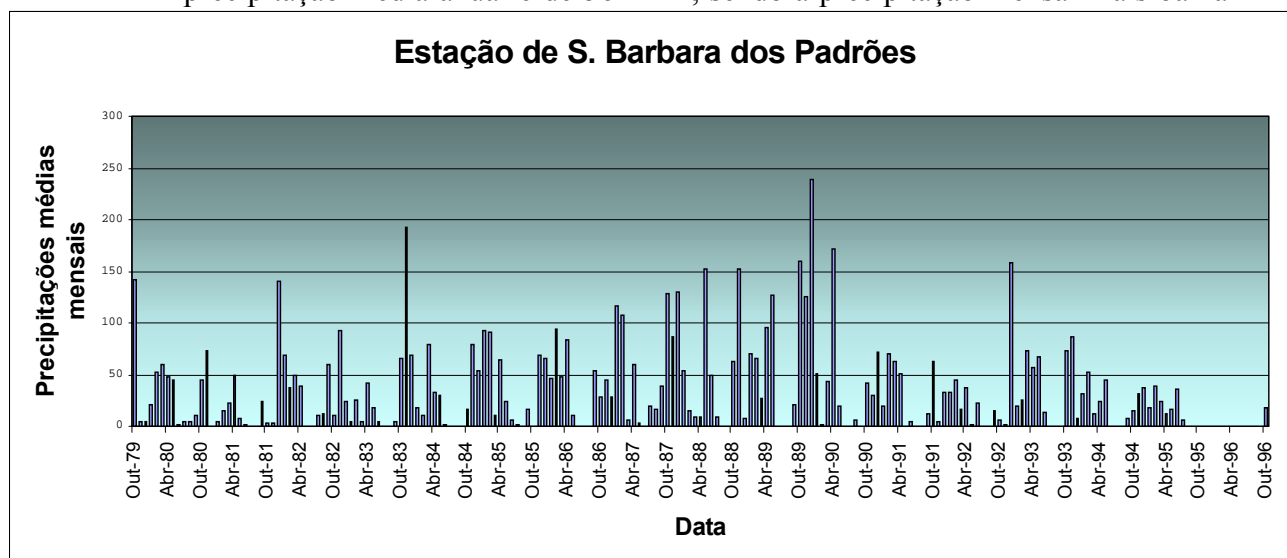


Fig.2.2.3 Dados de precipitação média mensal do período 79-96 retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt)

As precipitações médias mensais obtidas a partir de medições de precipitação diárias (de uma medição em cada 24h) das quais é retirado o valor médio mensal estão representadas na Figura 2.2.3 para o período entre 1979 e 1996, disponibilizados no SNIRH (Sistema Nacional de Recursos Hídricos- <http://www.inag.snirh.pt>). Verifica-se que em 1986 os valores de precipitação começaram a aumentar progressivamente até atingir um máximo em Dezembro de 1989, enquanto que, entre 1995 e 1996 a precipitação nesta região foi quase inexistente.

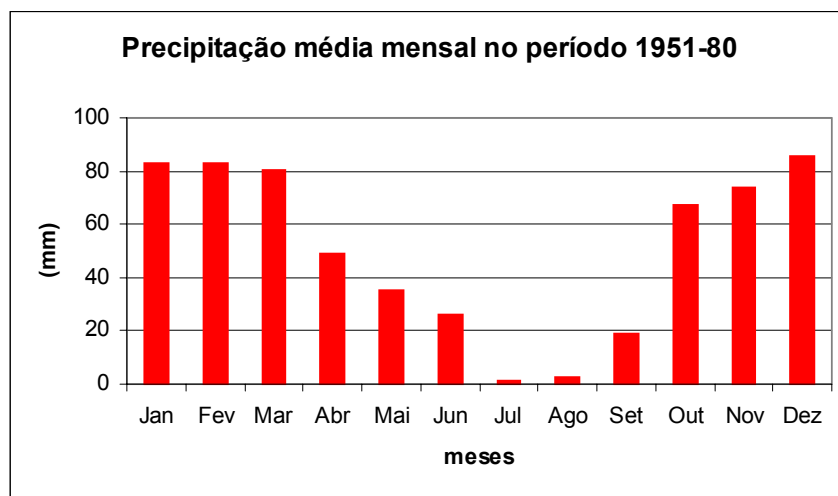


Fig. 2.2.4. Representação da precipitação média mensal no período entre 1951-80

A precipitação média no período de 30 anos (O CLIMA DE PORTUGAL - Normais Climatológicas da Região de «Alentejo e Algarve» correspondentes a 1951-1980, 1991) apresenta-se mínima nos meses de Julho e Agosto e máxima em Dezembro, Janeiro e Fevereiro (Figura 2.2.4).

A evaporação dá-se sobretudo no Verão e, segundo RICHARDS (1995) com maior importância em águas superficiais sendo a perda em solos húmidos menos significativa devido à rápida resposta dos solos à insolação, que contrasta com o efeito atenuante da temperatura nas superfícies de água.

Podemos reforçar a afirmação anterior se considerarmos que, a evaporação de um grama de água do solo necessita de 2260 J de energia solar (BRADY *et al.*, 1996), que o solo desta região apesar de pouco desenvolvido (CARVALHO CARDOSO, 1965) tem um coberto vegetal e que este, através do chamado “índice de área foliar” (BRADY *et al.*, 1996) diminui a exposição do solo à radiação solar existindo por isso, uma diminuição da

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

evaporação real. Verifica-se ainda que estes solos têm uma tonalidade clara facilitando a reflexão dos raios solares, diminuindo assim ainda mais a evaporação real.

Por outro lado devemos ter ainda em consideração que a região apresenta áreas sem vegetação arbórea, como é o caso da parte norte da área em estudo, no Lombador, apresentado apenas ervas rasteiras que facilitam a incidência dos raios solares. Então, possivelmente a evaporação através dos solos húmidos pode ser desprezível em alguns locais mas, aparentemente na região total será de ser considerada.

A evapotranspiração é um parâmetro importante pois relaciona a evaporação da água com a transpiração medida na vegetação; no ciclo hidrológico os dois parâmetros devem pois ser considerados.

O balanço climatológico de água no solo foi efectuado com dados meteorológicos das estações de S. da Graça dos Padrões e Castro Verde para a precipitação no período entre 1979-1985 e para a temperatura no período entre 1943 –1962, tendo resultado nos valores médios anuais de: $T=15,8^{\circ}\text{C}$ (temperatura), $P=413,5\text{ mm}$ (precipitação), $E_p=807\text{ mm}$ (Evapotranspiração potencial), $E_r=364\text{ mm}$ (Evapotranspiração real), $D=443\text{ mm}$ (défice de água), $S=49\text{ mm}$ (*superavit* ou excesso de água).

Segundo a classificação climática de Thornthwaite que relaciona o índice hídrico, a evapotranspiração potencial no ano, o índice de aridez (neste caso) e a eficácia térmica no Verão (THORNTHWAITE, 1953 *in* CASIMIRO MENDES & BETTENCOURT, 1980), o clima é **D B'2 d a'** [Semiárido (D), Mesotérmico (B'2) com nulo ou pequeno excesso de água (d) e pequena eficiência térmica na estação quente (a')]. Estes dados foram fornecidos pelo Departamento de Ambiente da SOMINCOR publicados num relatório do “*Projecto de Plano de Ordenamento e Exploração da Caça e de Aproveitamento Turístico-Cinegético das Propriedades Englobadas no Complexo Mineiro de Neves-Corvo*” elaborado em 1996.

2.3 - GEOMORFOLOGIA

Esta região pertence à parte sul da Meseta Ibérica. O Maciço Antigo é aqui composto na sua maior parte por sedimentos marinhos que representam, xistos, grauvaques e quartzitos de idade Carbónica.

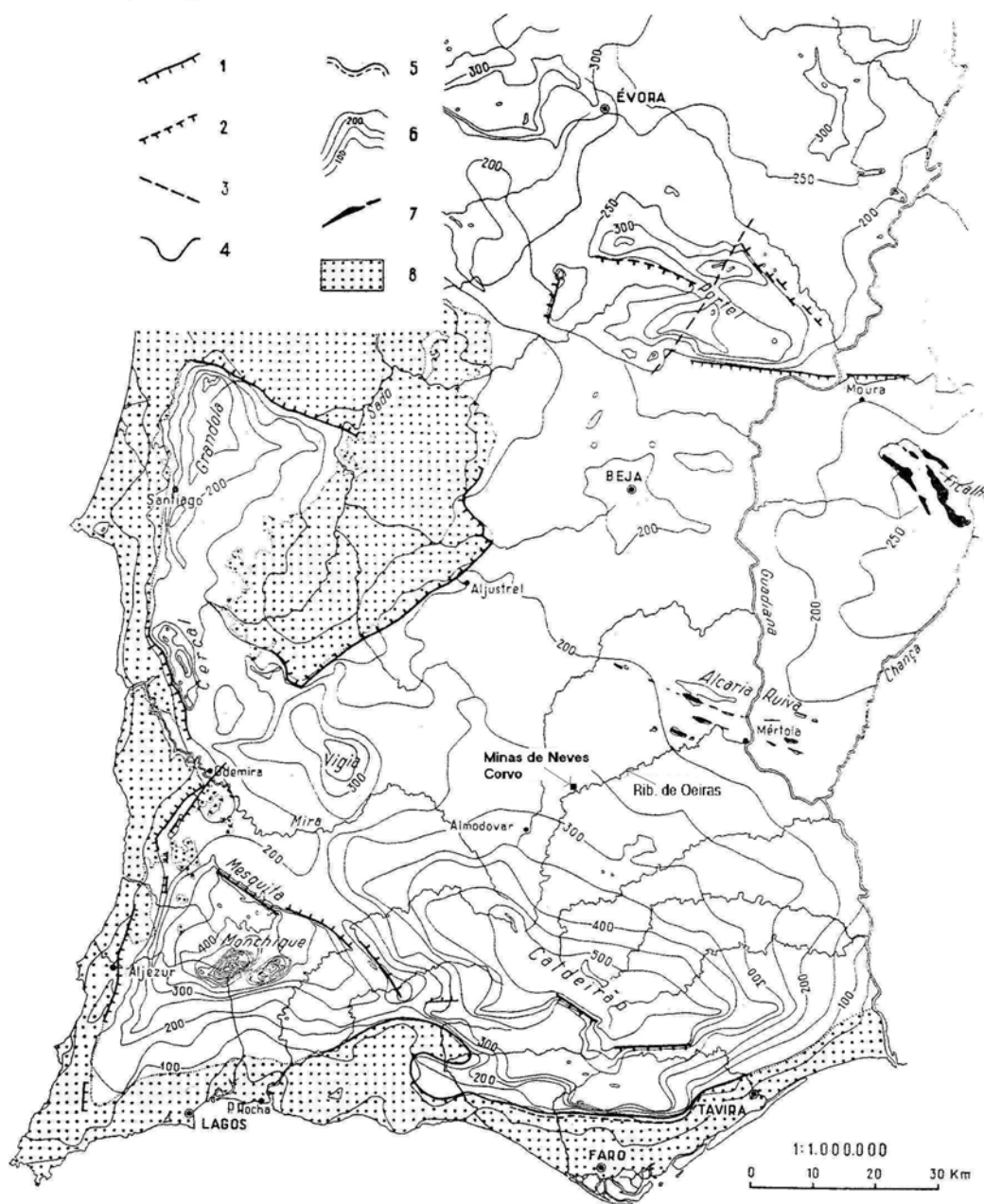
O relevo desta área compreende à pediplanície do Alentejo que se estende desde a bacia sedimentar do Sado até à fronteira espanhola. Desta pediplanície relativamente

estável derivam por deslocação tectónica e erosão os principais elementos morfológicos da região (FEIO, 1951). A figura 2.3.1 representa um esboço morfológico da região do Baixo Alentejo e Algarve adaptada de FEIO (1951). Nesta região o relevo apresenta cotas de altitude compreendidas entre 170 e 300 m e é drenado pelo Sado a E-W e pelo Guadiana a N-S.

A pediplanície do Baixo Alentejo e Algarve deve datar da fase final da era Terciária mais concretamente do Paleogénico. O regime de planuras continuou durante o Miocénio embora se tenham levantado vários compartimentos correspondentes aos relevos residuais actuais. No Pliocénico Inferior levantam-se novos compartimentos sendo um deles a Serra do Caldeirão em consequência dos movimentos da crista da Mesquita e da depressão de S. Marcos. Ainda no Pliocénico Inferior identificaram-se níveis de erosão embutidos no flanco NE da Serra do Caldeirão que foram identificados com as ribeiras de Oeiras e de Carreiras na sua parte anterior (FEIO, 1951).

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

Baixo Alentejo e Algarve



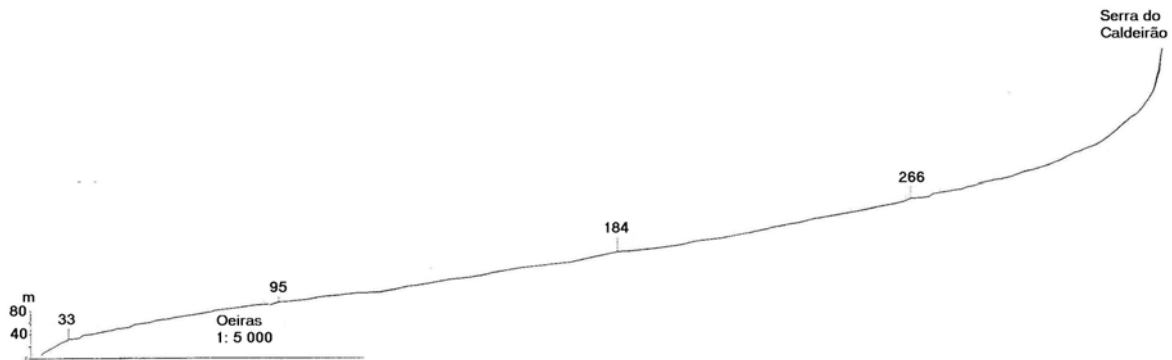
Esboço morfológico de orientação. 1 — escarpa de falha; 2 — escarpa de falha provável; 3 — linha de fractura; 4 — bordo de erosão; 5 — arriba antiga; 6 — curvas de nível da envolvente do relevo (equidistância de 50 m); 7 — cristas de rocha dura; 8 — planície litoral e Bacia do Sado.

Figura 2.3.1. Esboço morfológico da pediplanície do Baixo Alentejo e Algarve adaptado de FEIO (1951)

A região ocupada pela bacia hidrográfica da Ribeira de Oeiras (curso de água principal na área de influência da mina de Neves Corvo) foi sujeita a vários ciclos de erosão identificados desde o Rio Guadiana até à nascente da ribeira, numa área de 45km de

comprimento e 10km de largura. Perto do Rio Guadiana encontram-se os níveis quaternários, verificando-se ao longo do perfil da ribeira vários níveis de erosão cíclicos (visto que se interpenetram ao longo do vale) e também zonas de aplanção até atingir a pediplanície do Baixo Alentejo aqui levantada pela Serra do Caldeirão. A figura 2.3.2 representa o perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras.

Fig. 2.3.2 – Perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras adaptado de FEIO (1951)



2.4- HIDROGRAFIA E OS SEDIMENTOS

A drenagem da Serra do Caldeirão é feita para N através dos rios Mira e Vascão, e ribeiras de Oeiras e Foupana, para E pelas ribeiras do Leite e do Beliche, e para W pelas ribeiras de Odelouca e Arade, não há praticamente drenagem directa para S. Esta rede de drenagem quaternária resulta tanto do levantamento da Serra do Caldeirão como da regressão do mar na mesma época (FEIO, 1951).

A Ribeira de Oeiras é uma ribeira madura com acentuados meandros e com pronunciada erosão na sua secção jusante. Inicialmente o vale da Ribeira de Oeiras é orientado para N-NE fazendo uma mudança de direcção para E-NE aproximadamente a meio do seu percurso. Estas direcções de drenagem regionais repetem-se em bacias adjacentes podendo ser o resultado de alinhamentos estruturais. A Figura 2.4.1 representa a rede hidrográfica da zona em estudo onde estes possíveis alinhamentos podem ser observados sendo quase paralelas as ribeiras de Alvacar, Oeiras e Carreiras.

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

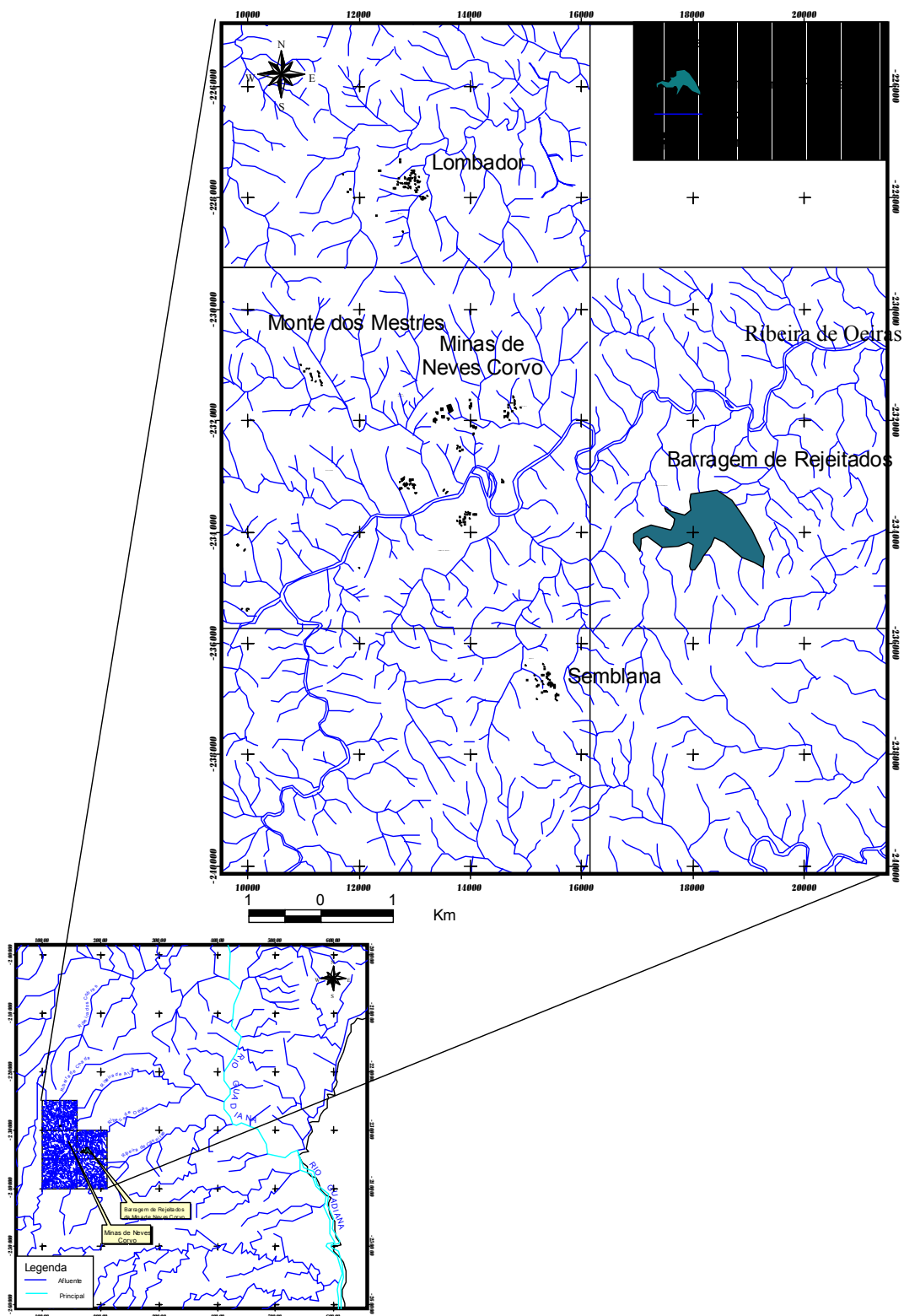


Fig. 2.4.1. Distribuição da rede hidrográfica da área de estudo e seu enquadramento ao nível da bacia hidrográfica do Rio Guadiana

A Ribeira de Oeiras tem água sazonalmente, de acordo com a precipitação e os elevados índices de evaporação que ocorrem na região durante o verão.

Os caudais médios mensais expressos em m^3/s podem ser observados no gráfico da Figura 2.4.2. representativo dos anos de 1981 até 1990. Nos meses de Outubro de 1987 a Fevereiro de 1988 e de Outubro de 1989 a Fevereiro de 1990 obtiveram-se os caudais mais elevados (dados obtidos no site de internet do SNIRH www.inag.snirh.pt).

Estes resultados coincidem, como seria de esperar, com os resultados referentes às precipitações (Figura 2.2.4.) que também foram mais elevadas nestes anos.

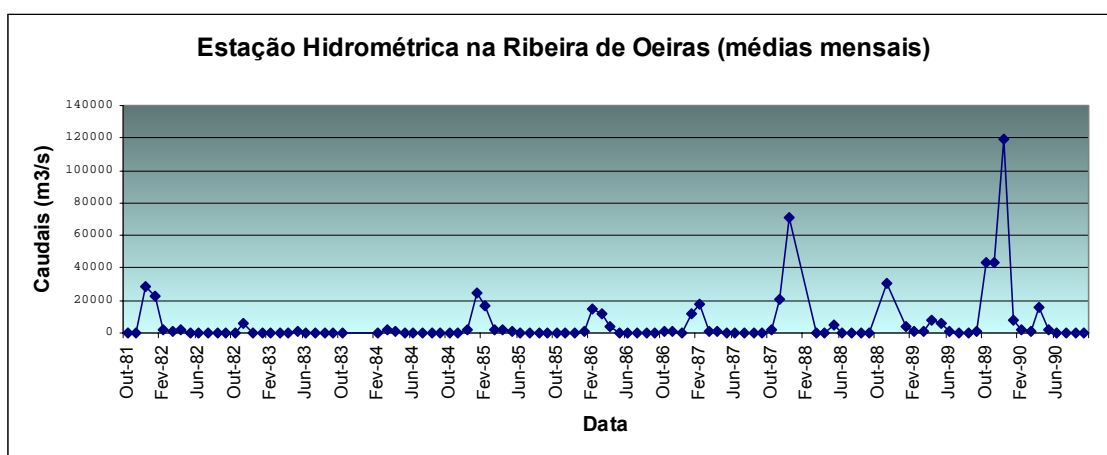


Fig.2.4.2 Dados de Caudais médios mensais em m^3/s monitorizados na Ribeira de Oeiras retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt)

Os regimes de fluxo de água variam bastante ao longo do ano, havendo no entanto anos para os quais o caudal chega quase a ser nulo. A mina de Neves Corvo mantém presentemente na Ribeira de Oeiras para juzante das suas instalações, um caudal relativamente constante e permanente ao longo do ano.

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

A cota de inundação da Ribeira de Oeiras é de 194 m (ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA, 1994) correspondente às aluviões que na zona de estudo estão cultivadas.

Os sedimentos de corrente ocorrem essencialmente na Ribeira de Oeiras visto tratar-se de uma ribeira madura com acentuados meandros e com pronunciada erosão na secção jusante, a sul da mina. É precisamente nesta secção que se encontra um meandro bastante desenvolvido que possibilita acentuada acumulação de sedimentos.

O regime de transporte na Ribeira de Oeiras é aqui descrito pela morfologia da bacia. Assim, a montante, na parte anterior da bacia, as linhas de água estão localizadas essencialmente do lado W (afluentes da margem esquerda) e determinam um vale estreito com menos de 20 m de largura, sinuoso e sem terraços aluviais, em que a deposição de sedimentos no leito da ribeira é escassa, episódica e, caracteriza-se por material grosseiro típico de regimes de alta energia. Como a região tem frequentemente chuvas súbitas e torrenciais, o material fino e algum material grosseiro é transportado mais para jusante (RICHARDS, 1995).

Na maior parte da zona posterior da bacia, o vale é menos estreito tendo agora cerca de 50 m de largura, as vertentes menos abruptas e, onde ocorrem terraços aluvionares, que se depositaram entre 0,5 a 1,5 m acima do nível da água da ribeira. O material presente nestes terraços vai desde argiloso até areão grosseiro, este mais característico de regimes torrenciais (RICHARDS, 1995).

Assim, a deposição dos sedimentos é aparentemente feita por uma série de ciclos que vão desde o material muito fino, alturas de regime de baixa energia, até episódios de granulometrias mais grosseiras denunciando regimes de grande energia em que a carga pode apresentar uma amplitude muito grande de granulometrias. No entanto, aparentemente, o regime de sedimentação parece ter sofrido modificações relativamente ao passado, dado que o regime que possibilitou a instalação da planície aluvial parece não ocorrer no presente. Aparentemente o rio está a transportar para jusante mais lentamente os sedimentos num regime mais constante, que poderá dever-se segundo alguns autores (MACKLIN & LEWIN, 1989 *in* RICHARDS, 1995) à desflorestação que a região sofreu ao longo dos anos e que levam actualmente a uma erosão mais significativa do solo (RICHARDS, 1995).

2.5- HIDROGEOLOGIA

O Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM), nomeadamente BERTRAND *et al.*(1982), realizou um estudo que visava o reconhecimento hidrogeológico do jazigo de Neves Corvo e área envolvente. Deste estudo constaram ensaios de bombagem em oito furos de profundidades inferiores a 100 m com excepção de um com 261,8 m de profundidade e, 10 sondagens, todas mais profundas do que 100 m, com profundidade máxima de 645 m. Estes furos e sondagens permitiram medir os parâmetros do aquífero. Após os ensaios de bombagem, os rebaixamentos, foram para os furos entre 0,88 e 21,6 m e para as sondagens profundas entre 6 e 43,4 m. As transmissividades têm valores respectivamente, entre $9,1 \times 10^{-6}$ e $1,1 \times 10^{-4}$ para os furos e, entre $1,86$ e $64,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ para as sondagens. As permeabilidades médias calculadas com os ensaios nos furos deram valores, entre 1 e 13×10^{-7} e, nas sondagens entre 5 e $25 \times 10^{-9} \text{ m/s}$. O gradiente geotérmico calculado a partir das medições da temperatura da água nas sondagens mostra que a temperatura aumenta $1, 22^\circ\text{C}$ em cada 100 m.

Foram determinadas as zonas de circulação preferenciais, as quais correspondem aos grandes acidentes tectónicos particularmente falhas sub-verticais.

No entanto, verifica-se que a permeabilidade (parâmetro que nos permite saber a velocidade de circulação dos fluidos nos meios por estes atravessados) é diferenciada quando os meios atravessados são aluviões, ou são, terrenos do Maciço Antigo. As aluviões localizam-se no vale da Ribeira de Oeiras e apresentam permeabilidades entre 2 a $18 \times 10^{-6} \text{ m/s}$. No caso dos terrenos do Maciço Antigo a permeabilidade é maior, atingindo dezenas de metros e está associada a zonas de fractura. Nestas zonas de fractura a descompressão e alteração dos terrenos permite uma permeabilidade que varia em média entre $0,1$ e $2 \times 10^{-6} \text{ m/s}$. Em maiores profundidades, e afastada de zonas de fracturas, a permeabilidade diminui, não ultrapassando $0,01 \times 10^{-6} \text{ m/s}$.

Assim, foi possível retirar deste estudo algumas conclusões dos dados hidrogeológicos:

1º A possibilidade de encontrar um aquífero importante neste empilhamento compacto de unidades pouco permeáveis e com baixa porosidade eficaz é quase nula.

2º Na possibilidade de existir um reservatório de água este, seria situado nas zonas de sinclinal que se sobrepoem aos sulfuretos, e que são mascarados à superfície por dobras falhadas sobre o flanco S. Estas dobras falhadas apresentam zonas de esmagamento muito

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

pouco resistentes à erosão, que por sua vez, dão origem a zonas depressionárias receptoras de água, cuja permeabilidade não deve ser negligenciada.

3º As únicas fracturas profundas abertas à circulação de água encontram-se no tecto da massa de pirite, ou seja, nos grauvaques de base, e não no interior da massa de sulfuretos. Estes grauvaques apresentam zonas de esmagamento mais permeáveis que por sua vez, podem possibilitar a circulação de águas.

Esta 3ª conclusão pode ser importante se estas zonas mais permeáveis estiverem junto de falhas sub-verticais que ponham em contacto a massa de sulfuretos com as águas de superfície, visto que, os xistos dúcteis que se sobrepõem a estes grauvaques são muito menos permeáveis não possibilitando portanto a circulação para a superfície em outras áreas a não ser as de fracturas. Este estudo indica ainda que as zonas onde localmente o contacto entre as águas de superfície e a massa mineralizada poderia ocorrer são, na colina de Graça e no meandro principal da Ribeira de Oeiras, a sul da Mina de Neves Corvo. Sendo portanto áreas que serão tidas em consideração quando se procurar retirar algumas conclusões no estudo que aqui se inicia.

No entanto, um estudo feito por ALBOY *et al.* (1981) revela que existe uma zona superficial alterada de entre 10 a 25 m de espessura não tendo continuidade no geral em profundidade.

Desde 1985 que o estudo hidrogeológico tem estado sob a coordenação de Fernandez-Rubio y Asociados, de Madrid (ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA, 1994). Esta empresa, através de monitorização dos níveis piezométricos e controle de águas superficiais, classificou o sistema hidrogeológico de Neves Corvo como tendo três unidades hidrogeológicas:

Sistema Cutâneo Superior-Este sistema considerado aquífero ou aquífero, livre a semi-confinado, relativamente heterogéneo com as permeabilidades a decrescer em profundidade, estende-se da superfície até cerca de 100 a 200 m de profundidade.

Sistema Intermédio-Considerado aquífero semi-confinado a confinado, definido no limite do anterior aquífero, até ao topo da mineralização.

Sistema Mineiro Profundo- Aquífero confinado composto pelos depósitos mineralizados e rochas a muro.

2.6 –FLORA

Segundo RICHARDS (1995) a região é dominada por quatro comunidades principais de vegetação natural. As três primeiras foram em tempos a vegetação dominante e hoje encontram-se em processo em degradação. Os quatro tipos de vegetação são:

Floresta mediterrânea, dominada pela família *Fagaceae* normalmente *Quercus rotundifolia*, no entanto em algumas áreas esta é quase totalmente substituída por *Quercus suber*, e arbustos no intervalo das árvores. Esta floresta ainda pode ser observada a sul da área, pois a norte (Lombador) já quase não se encontram árvores de grande porte. O uso das árvores para combustível ou a utilização das terras para a pastorícia esteve na origem da degradação acentuada deste tipo de vegetação.

Arbustos Cistus, principalmente da família das *Cistaceae*, este arbusto cobre uma grande parte da planície Alentejana, sendo a espécie mais comum (e por essa razão utilizada neste estudo) *Cistus ladanifer*. Em algumas áreas ocorrem *Cistus monspeliensis* (junto aos cursos de água, tendo como espécie subordinada a *Cistus ladanifer*) e algumas outras espécies como *C. salvifolius*, *C. crispus* e *Halimum halimifolium*. Podem ainda ser encontrados arbustos mais rasteiros pertencentes à família *Lamiaceae*, por exemplo, *Lavendula stoechas*, *L. viridis*, *Salvia lavandulifolia*, *Rosmarinus officinalis* e *Thymus vulgaris*. A família *Liliaceae* também é comum, estando representada, por exemplo, pelas espécies *Asphodellus aestivus*, *A. albus*, *Dipcadi serotium* e *Muscari comosum*.

Estepe, esta comunidade faz agora parte da vegetação mais comum da região, com ervas rasteiras que servem muitas vezes de pasto, tais como: *Echium plantagineum*, *Nonea vesicaria*, *Anacyclus clavatus*, *Chrysanthemum segetum*, *Rumex bucephalophorus* e muitas outras.

Vegetação Ribeirinha, com espécies submersas como: *Myriophyllum sp.*, *Potamogeton sp.*, *Ranunculus sp* e ainda outras como *Juncus sp.*, *Typha latifolia*, *Arundo donax* e *Carex sp*. Faz ainda parte desta vegetação ribeirinha um conjunto de orquídeas representadas por espécies de *Serapias* e *Orchis* e ainda espécies das famílias *Iridaceae* e *Liliaceae*.

A SOMINCOR em 1994 com a colaboração de ALVES *et al.* (1994) elaborou um estudo que visa inventariar e classificar os habitats e comunidades naturais numa vasta região designada Campo Branco à qual pertence a região mineira de Neves Corvo. Deste

2. CARACTERIZAÇÃO GERAL DA ÁREA ESTUDADA

estudo resultou uma classificação da vegetação natural enquadrando as espécies aí encontradas nos seguintes grupos:

I- **Formações arbóreas do tipo mata**, correspondentes “a estruturas pluriestratificadas com presença dominante do estrato arbóreo”.

II- **Formações arbustivas de grande porte** (matagais), correspondentes “a matagais abertos espinhosos termomediterrâneos seco-subúmidos-húmidos ...”. Estes matagais estão em geral associados a etapas de substituição das matas de azinhais e sobreirais.

III- **Formações hidrofilicas do tipo mata ripária** (ou ribeirinha mediterrânea), correspondentes “a estruturas arbóreas nas orlas ou leitos dos cursos de água ou das albufeiras...”.

IV- **Formações hidrofilicas do tipo matagal ripário ou silvado**, correspondentes a “estruturas arbustivo-herbáceas nas mesmas condições das anteriores”.

V- **Formações hidrofilicas de vegetação herbácea de orlas**, correspondentes “a estruturas de vegetação baixa, ainda nas mesmas condições ecológicas das anteriores mas estendendo-se igualmente na cobertura ou orla das lagoas temporárias que caracterizam os plainos do Campo Branco”.

VI- **Formações degradadas e/ou evolutivas**, correspondentes “a estruturas com matos, mais ou menos abertos, correspondentes às primeiras etapas seriais do coberto vegetal na região em causa”.

2.7 CAPACIDADE DE USO DO SOLO

As classes de uso de solo seriam-se de A a E e são indicadas por ordem decrescente de frequência de ocupação, de acordo com CARTA DE CAPACIDADE DE USO DE SOLOS (1959). Assim, classe A, significa poucas ou nenhuma limitações, B limitações moderadas, C limitações acentuadas, D limitações severas e E limitações muito severas ao uso do solo. A região envolvente da mina de Neves Corvo classifica-se na classe E de capacidade de uso do solo e nas sub-classes Ee e Es, significando estas últimas respectivamente, limitações resultantes de erosão e escoamento superficial e, limitações do solo na zona radicular. No entanto nas zonas onde os solos são classificados como Aluviossolos Modernos de Textura Ligeira a Mediana que compreende as aluviões e as zonas limítrofes de pequenos afluentes da Ribeira de Oeiras entre A do Neves e Senhora da

Graça dos Padrões a classificação de capacidade de uso do solo, é de classe C de uso do solo e, sub-classe Cs, ou seja, com limitações do solo na zona radicular (CARTA DE CAPACIDADE DE USO DE SOLOS 1959 - 1: 50 000-46C).

Segundo o recenseamento geral da agricultura efectuado em 1999, as explorações agrícolas têm uma área ocupada em Almodovar e Castro Verde respectivamente de 47470 ha e 51305 ha, com 719 explorações agrícolas para o concelho de Almodovar e 275 para o concelho de Castro Verde. Ainda segundo este recenseamento, a área acupada por mata e floresta sem culturas em Almodovar é de 7705 ha e, em Castro Verde, é de 1971 ha. A área ocupada por prados temporários e culturas forrageiras é de 2546ha em Almodovar e de 1222 ha em Castro Verde, em pousio estão 11980 ha em Almodovar e 26226 ha em Castro Verde. A área ocupada para horta familiar é de 30 ha em Almodovar e 11 ha em Castro Verde. Os pomares de citrinos ocupam 25 ha e 19 ha respectivamente em Almodovar e Castro Verde, e o olival ocupa 593 ha e 549 ha respectivamente em Almodovar e em Castro Verde, à vinha estão atribuídos 17 ha em Almodovar e 222 ha em Castro Verde. A área ocupada em pastos e pastagens permanentes é de 18616 ha e 5448 ha, respectivamente, em Almodovar e em Castro Verde.

Resumindo, as explorações agrícolas em Almodovar e Castro Verde são na sua maior parte de cereais para grão, leguminosas para grão, prados temporários e culturas forrageiras, olivais e pequenas hortas domésticas.

Os resultados do recenseamento agrícola efectuado em 2001 pelo INE [Instituto Nacional de Estatística (www.ine.pt)] relativamente às explorações agro-pecuárias existentes em Almodovar e Castro Verde apontam como total de efectivos bovinos 3009 e 7094 respectivamente para Almodovar e Castro Verde, suínos respectivamente 9096 e 3158, ovinos 44321 e 40760 respectivamente e caprinos 5445 e 951 respectivamente.

2.8- DENSIDADE POPULACIONAL

Segundo os dados fornecidos pelo Instituto Nacional de Estatística (INE), as estimativas da população residente no ano de 2001 são, para Almodovar 8484 habitantes e para Castro Verde 7450. Os valores de densidade populacional calculados tendo em conta estes valores e a área total de cada concelho indicam que em Almodovar, em 2001, havia 10,5 hab / Km² e em Castro Verde havia 13,4 hab / Km².

3.GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES

3.1 GEOLOGIA

A explicação para o aparecimento dos jazigos de Neves Corvo, e o enriquecimento em metais da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), tem sido motivo de grande discussão, tendo o seu conhecimento evoluído bastante nas últimas décadas. A Figura 3.1.1. representa o enquadramento de Neves Corvo na Zona Sul Portuguesa (ZSP) e FPI.

A ZSP contacta com a Zona de Ossa Morena (ZOM) através do cavalgamento Ferreira–Ficalho, este cavalgamento encontra-se parcialmente sobre o Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches. A ZSP é caracterizada pela existência de um Complexo Vulcano-Sedimentar(CVS) do Devónico Superior-Carbónico Inferior composto por xistos, siltitos, tufitos, jaspes, rochas vulcânicas ácidas, e rochas vulcânicas básicas e é sobreposto por uma sequência do Culm, composto pelas formações do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo representado pelas Formações de Mértola e Mira (Figura 3.1.1.). Por baixo do CVS encontra-se o Grupo Filito-Quartzítico composto por filitos, quartzitos e siltitos. As formações mais antigas desta ZSP datam do Devónico Inferior e pertencem à Formação do Pulo do Lobo que inclui filitos, quartzitos e rochas resultantes de raro vulcanismo ácido e básico (OLIVEIRA, 1990; BARRIGA & CARVALHO, 1997).

Como domínio paleogeográfico e estrutural diferenciado da ZSP, a FPI foi sujeita a um vulcanismo félsico quase exclusivamente submarino entre o final do Fameniano e o Viseano Médio dando origem ao CVS que é a formação hospedeira da mineralização de sulfuretos maciços polimetálicos, que tornam tão rica esta província metalogénica (BRANDÃO SILVA *et al.*, 1997; MARCOUX *et al.*, 1998; RELVAS, 2000). Este Complexo Vulcano-Sedimentar parecia estar relacionado com eventos de rifting intracontinentais que poderia ter sido originado por um regime transtensional local, induzido por escapes de tectónica lateral da ZSP durante estádios primários da colisão oblíqua continente-continente (BRANDÃO SILVA *et al.*, 1997; RELVAS, 2000). Durante o Viseano Superior a Faixa Piritosa Ibérica sofreu inversão tectónica por reactivação da subducção da placa Sul Portuguesa e da obducção da placa da Ossa Morena na parte sul (BRANDÃO SILVA *et al.*, 1997; RELVAS, 2000).

3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES

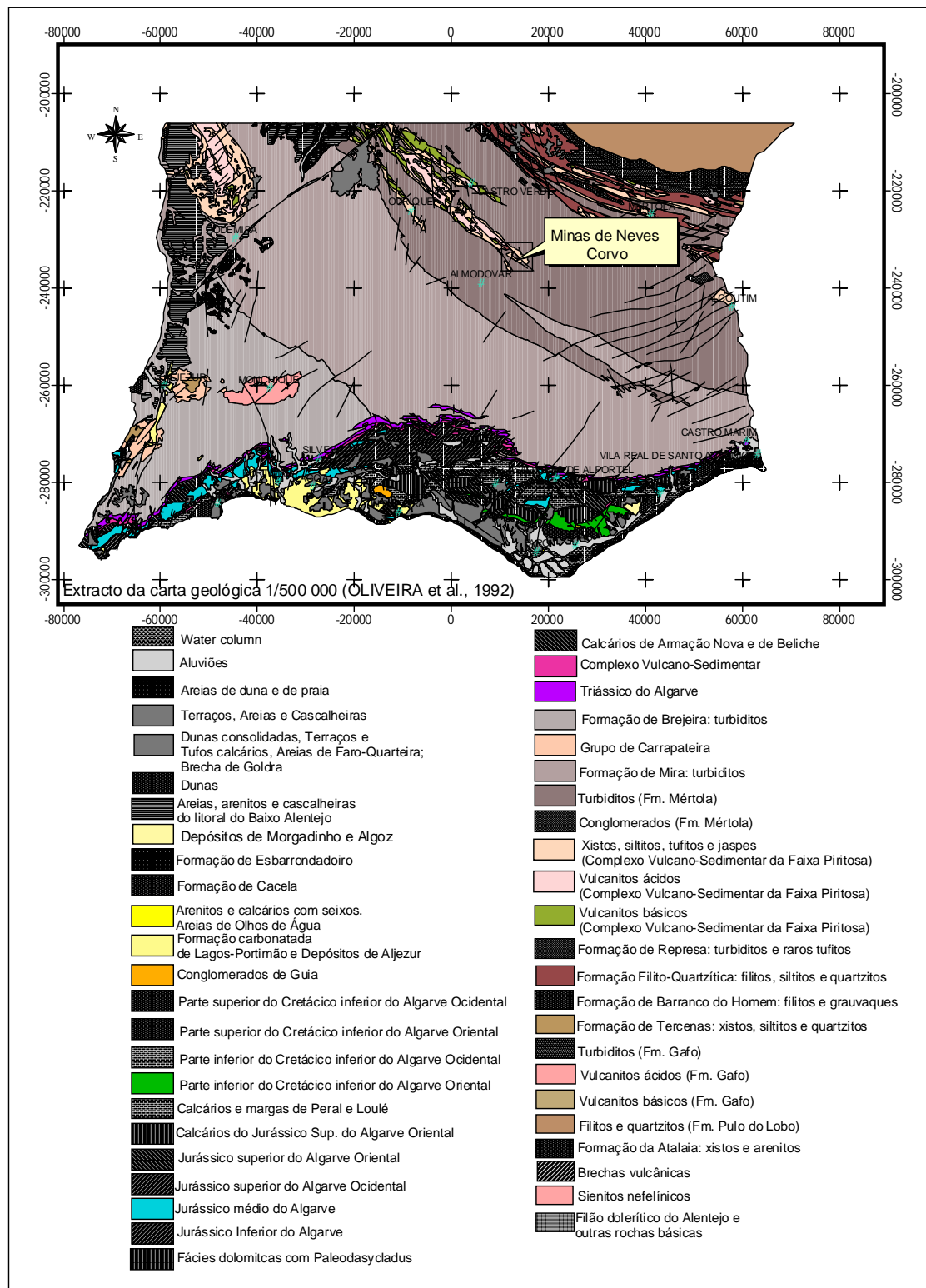


Fig. 3.1.1. Representação da área de estudo num enquadramento regional do Baixo Alentejo e Algarve, Zona Sul Portuguesa (ZSP) e Orla Meridional (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 1992)

O modelo geodinâmico (BARRIGA *et al.*, 1997; BRANDÃO SILVA *et al.*, 1997; RELVAS, 2000) é explicado por eventos Hercínicos que resultaram de uma colisão de dois blocos continentais durante o Fameniano-Westefaliano Médio, seguindo-se no Devónico Superior o fecho, por subducção, para norte do oceano interveniente. Vestígios destes movimentos podem ser representados na zona de sutura pelas formações do Pulo do Lobo e do Complexo Ofiolítico de Beja-Acebuches.

A estratigrafia da ZSP reflete a transição de uma plataforma passiva marginal de deposição sedimentar no Devónico Superior, composta pelo Grupo Filito-Quartzítico, para a deposição na bacia mais afastada sin-orogénica representada pelo GF do Baixo Alentejo e por fim, a migração tardia a sul até ao Carbónico Médio (BARRIGA *et al.*, 1997; BRANDÃO SILVA *et al.*, 1997; RELVAS, 2000).

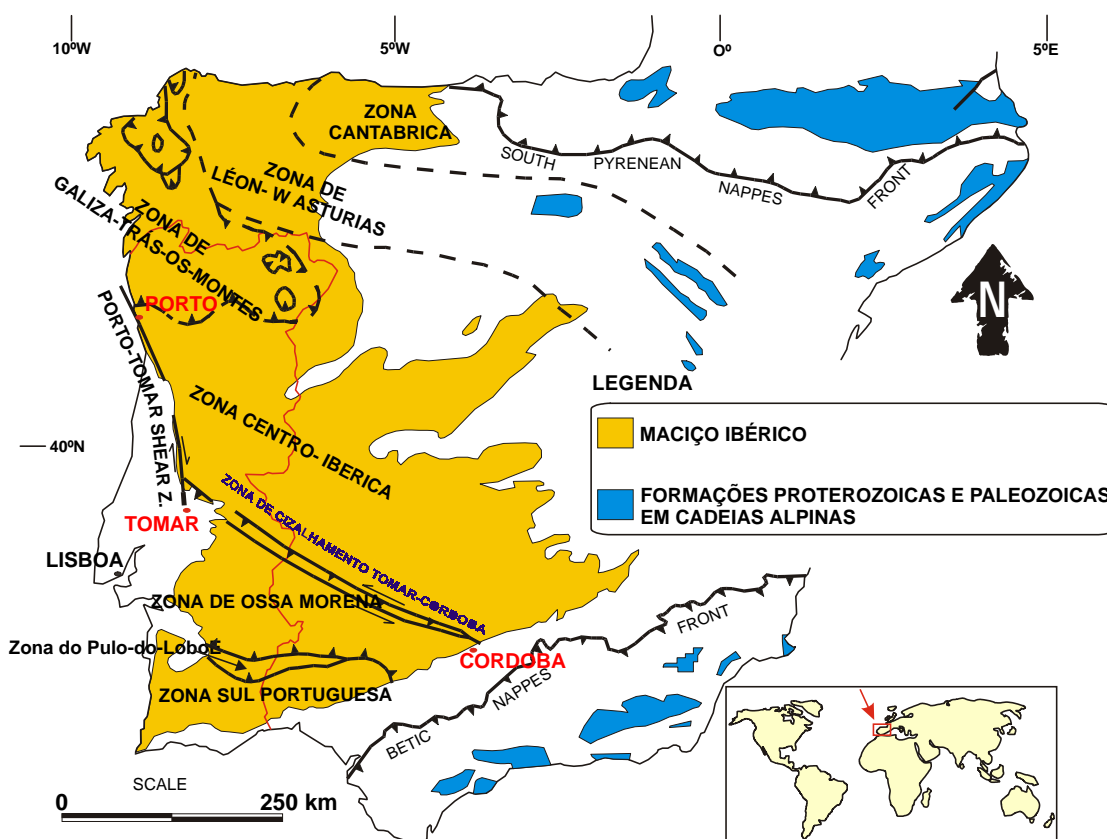


Fig. 3.1.2 - Regiões morfoestruturais da Península Ibérica, (mapa adaptado de QUESADA, 1992)

Numa perspectiva mais abrangente e no sentido de perceber alguns destes conceitos apresenta-se na Figura 3.1.2. o mapa das regiões morfoestruturais da Península Ibérica.

3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES

A Mina de Neves Corvo encontra-se na extremidade SE de um dos mais importantes anticlinais da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), ou seja, o anticlinal Neves Corvo-Rosário cuja orientação é NW-SE. A sequência litológica indica que as estruturas se dividem essencialmente em duas grandes sequências tectono-estratigráficas que são: Sequência Autóctone e Sequência Alóctone confirmada recentemente pela presença de goniatites e miospores (OLIVEIRA *et al.*, 1997) e representa um conjunto de formações geológicas que se desenvolvem desde o Devónico Superior ao Carbónico Inferior, observáveis na coluna litoestratigráfica da Figura 3.1.3.

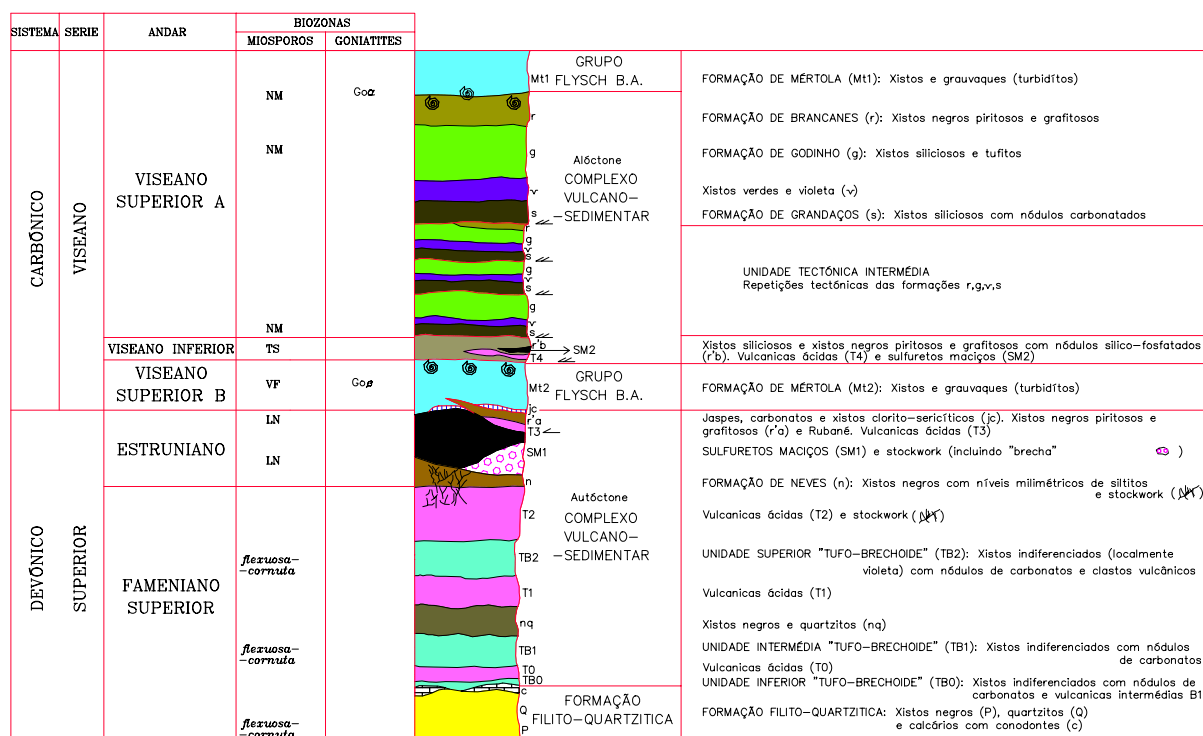


Fig.3.1.3 Coluna litoestratigráfica de Neves Corvo (Adaptado de CARVALHO *et al.*, 1993)

As principais formações da Sequência Autóctone nesta região mineira são da base para o topo: o Complexo Filito-Quartzítico representado à superfície na parte NW pelos Quartzitos de Lançadoiras (Figura 3.1.4.); Concordante com a anterior formação aparece a seguir na sequência estratigráfica o Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS) composto por três unidades, inferior, intermédia e superior, Tufo-Brechoides (TB0, TB1 e TB2) de xistos indiferenciados de composição filitosa; Por cima destes xistos ocorre um nível de quartzitos impuros com calcários lenticulares associados; intercalados com estes xistos a sequência tem ainda, vulcanitos ácidos e básicos onde na parte superior ocorrem as cinco massas lenticulares de sulfuretos maciços polimetálicos. As rochas vulcânicas ácidas

distinguem-se na zona do jazigo em três níveis diferentes (T0, T1 e T2) de piroclastos finos com composição filito-siliciosa, separados por xistos alternados de cor cinzenta escura a negra e que compõem a Formação das Neves. Seguem-se na sequência os sulfuretos maciços e em *stockwork* aparecendo no topo desta Sequência Autóctone os sulfuretos do tipo Rubané juntamente com jaspes carbonatados, xistos clorítico-sericíticos, xistos negros piritosos e grafitosos e ainda rochas vulcânicas ácidas (CARVALHO & FERREIRA., 1993).

A presença de quartzitos impuros, entre os níveis T0 e T1, que se distinguem dos quartzitos do Devónico por não apresentarem calcários microcristalinos permitem posicionar estas estruturas na sequência estratigráfica até aos xistos negros a muro da mineralização (CARVALHO & FERREIRA, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 1997).

A base da sequência inferior do CVS caracteriza-se por um importante episódio de vulcanismo básico, sendo a sua ocorrência designada por *Espilitos do Monte Forno de Cal*, não tendo no entanto expressão na área de influência do jazigo de Neves Corvo (CARVALHO & FERREIRA, 1993; OLIVEIRA *et al.*, 1997).

No topo desta Sequência Autóctone encontra-se a Formação de Mértola do Grupo do Flysch do Baixo Alentejo caracterizada essencialmente por xistos e grauvaques. Entre as duas sequências encontra-se uma unidade de xistos cinzentos siliciosos e xistos negros grafitosos e piritosos com nódulos fosfático-siliciosos, rochas vulcânicas ácidas e sulfuretos maciços (LECA *et al.*, 1983).

A Sequência Alóctone é composta de novo pelo Complexo Vulcano-Sedimentar, que é constituído na base por uma “*unidade tectónica intermédia*” (Fig. 3.1.3) composta pelas formações seguintes: Formação de Gradaços constituída por xistos siliciosos com nódulos carbonatados; Formação de Xistos Verdes e Violeta composta por xistos verdes e violeta; Formação de Godinho composta por xistos siliciosos e tufitos; Formação de Brancanes composta por xistos negros piritosos e grafitosos. Estas formações repetem-se na mesma sequência por cima das anteriores, e nessa medida representadas à superfície como se pode observar no mapa da Figura 3.1.4. No topo encontra-se a Formação de Mértola que pertence ao Grupo do Flysch (GF) do Baixo Alentejo representando a maior parte da área em estudo. Este GF de idade mais recente é constituído por alternâncias monótonas de xistos argilosos e grauvaques. O mesmo GF encontra-se bem representado em afloramentos, através da Formação de Mértola que é definida como a unidade basal do GF.

3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES

A transição do CVS para o GF dá-se de forma contínua a partir da Formação de Brancanes. Níveis fossilíferos permitiram datar estas unidades como sendo do Viseano Superior (Figura 3.1.3) (LECA *et al.*, 1983; OLIVEIRA *et al.*, 1997). O GF parece contemporâneo do CVS, facto esse que a ser verdadeiro poderia ser explicado por um ressurgimento tardio da actividade vulcânica, durante um período em que o Flysch já estava a ser depositado, ou seja, durante o período de deposição dos sedimentos marinhos na bacia (sedimentos esses que mais tarde deram origem aos xistos e grauvaques do GF) ocorreriam episódios vulcânicos (que mais tarde dariam origem ao CVS) (CARVALHO & FERREIRA, 1993; OLIVEIRA, *et al.*, 1997). De W para E esta unidade dá lugar à série do Zambujal.

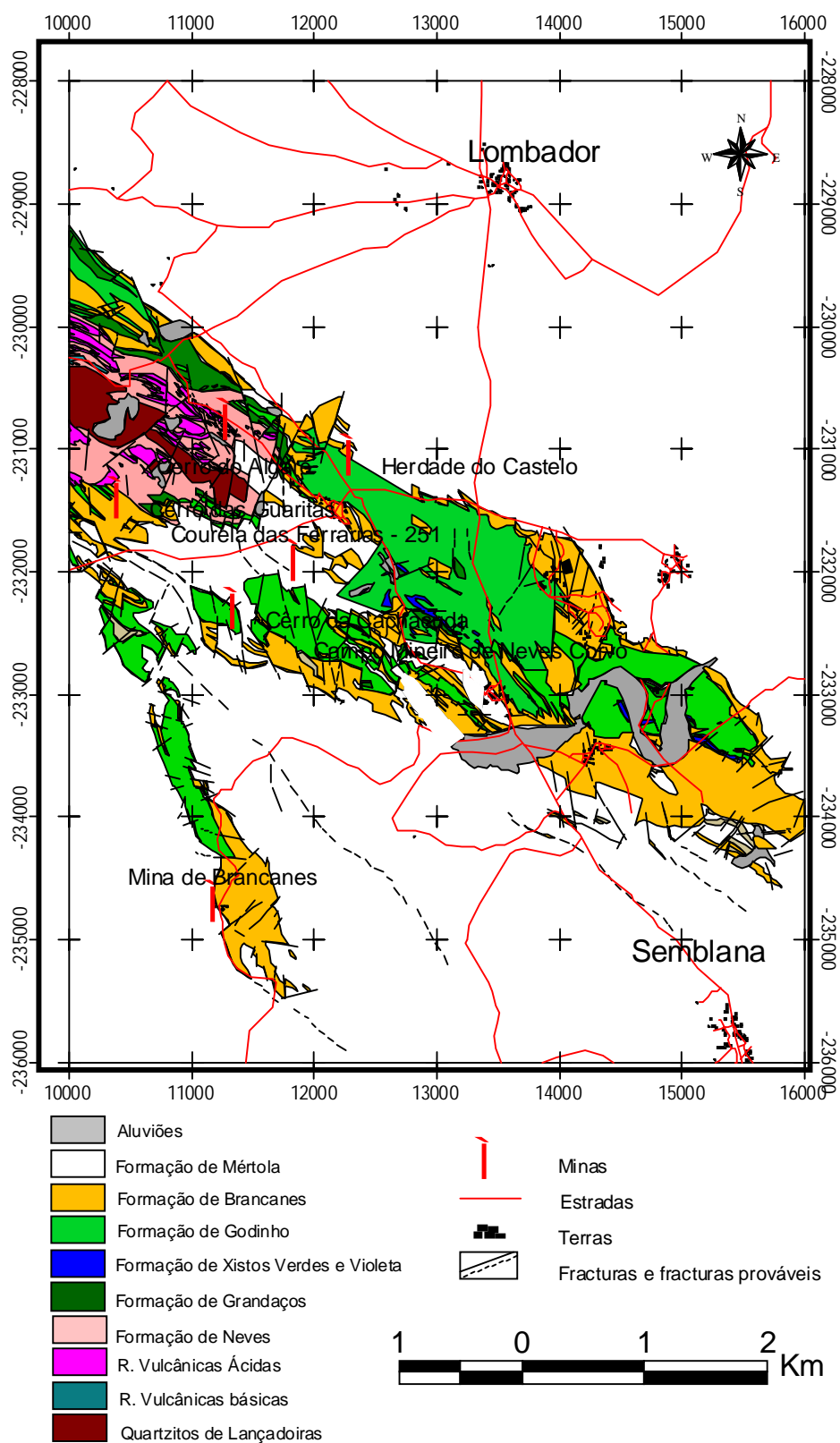


Fig. 3.1.4.- Mapa Geológico da região mineira de Neves Corvo. Digitalizado a partir de LECA *et al.* (1983)

3.2 MINERALIZAÇÕES

O jazigo de Neves Corvo foi descoberto em 1977 na sequência do seguimento de anomalias identificadas anteriormente pela Brigada do Sul dos Ex-Serviços de Fomento Mineiro que nos seus estudos de prospecção e por interpretação da gravimetria, geologia e geoquímica consideraram a área como prioritária para a prospecção de sulfuretos maciços. Esta área, foi entretanto concedida para prospecção a um Consórcio constituído pela Sociedade Mineira de Santiago, S.A. (SMS), Societé d'Études de Recherche et d'Explorations Minières (SEREM) e Sociedade Mineira e Metalúrgica de Penârroya Portuguesa, Lta (SMMPP). A empresa concessionária da exploração é a Sociedade Mineira de Neves Corvo- SOMINCOR, S.A., constituída pela EDM (empresa estatal), e as duas empresas francesas SEREM e SMMPP tendo cedido estas duas a sua parte (49%) em 1985 à RTZ (Rio Tinto Zinc Minerals).

Estudos efectuados por vários autores (CARVALHO, 1972; CARVALHO *et al.*, 1976; CARVALHO, 1979; CARVALHO, 1982; BARRIGA & CARVALHO, 1983; MUNHÁ *et al.*, 1997; PINTO *et al.*, 1997) apontam para que, os jazigos sejam considerados contemporâneos de fases finais de importantes episódios de vulcanismo félsico, explosivo e submarino, tendo estes lugar em centros vulcânicos individualizados e dado origem a diversas sequências litoestratigráficas. Os fluídos aquosos metalíferos ascenderam através das rochas a muro dos jazigos produzindo consideráveis alterações hidrotermais e trazendo até quase à interface rocha-água os metais que precipitam sob a forma de sulfuretos. Estes jazigos são portanto singenéticos, vulcanogénicos, exalativos e submarinos, alguns autóctones (em stockworks) que representam as zonas de ascensão do fluído mineralizante e outros, depositados após escorregamento nas encostas dos vulcões (BARRIGA & CARVALHO, 1983; MUNHÁ *et al.*, 1997). As evidências desta explicação para a génese, encontram-se nos depósitos, na alteração hidrotermal que acompanha os jazigos autóctones, na metassomatização que afecta as rochas vulcânicas e nos sedimentos metalíferos siliciosos que acompanham as massas de sulfuretos. A libertação da energia contida nos fluídos, e ainda, de possíveis câmaras magmáticas subjacentes teria provocado a circulação convectiva da água do mar nas rochas permeáveis provocando trocas térmicas e de massa entre estes (BARRIGA & CARVALHO, 1983). A cartografia dos diferentes tipos de jazigos e os estudos mineralógicos, texturais e metalogénicos permitem conhecer melhor o zonamento da composição dos mesmos. Assim, supõem-se que o zonamento do

Cu e do Sn mostra que o seu transporte e deposição foi controlado por eventos tectónicos (PINTO *et al.*, 1997).

Só na área de estudo existem além da mina activa de Neves Corvo, seis outras minas abandonadas. No Quadro 3.2.1. apresentam-se as características principais destas minas.

Quadro 3.2.1 – Minas existentes na área de estudo (Base de Dados SIORMINP, www.igm.pt)

Designação da Mina	Génese	Geologia Local	Situação	Substância	Mineralização Primária
Courela das Ferrarias (abandonada)	Singenética, vulcanogénica-sedimentar. Epigenética supergénica	Formação de Mértola	Abandonada	Mn	Psilomelano Pirolusite Rodocrosite
Cêro da Cachaçada (abandonada)	Singenética, vulcanogénica-sedimentar. Epigenética supergénica	CVS	Abandonada	Mn	Pirolusite
Herdade do Castelo (abandonada)	Singenética, vulcanogénica-sedimentar. Epigenética supergénica	CVS	Abandonada	Mn	Pirolusite
Cêro das Guaritas (abandonada)	Singenética, vulcanogénica-sedimentar. Epigenética supergénica	CVS	Abandonada	Mn	Pirolusite
Campo Mineiro de Neves Corvo (activa)	Epigenética, vulcanogénica. Complexa depende do vulcan fels submarino fim Dev. Sup.	Fm. PQ; CVS e Fm. Mértola	Activa	CuSnZnPb Py	Pirite Calcopirite Cassiterite Blenda
Cerro do Algaré (abandonada)	Epigenética, epitermal.Poss. Remobilizações de CVS	Formação de Mértola	Abandonada	PyCu	Pirite Calcopirite Arsenopirite
Mina de Brancanes (abandonada)	Epigenética. Poss. Remobilizações de CVS	Formação de Mértola	Abandonada	Cu	Calcopirite
Designação da Mina	Mineralização Sec.	Distribuições	Morfologia	Gangas	Encaixante
Courela das Ferrarias	Wad Pirite	Bolsadas	Estratiforme Lenticular	Xistos	Xistos Grauvaques
Cêro da Cachaçada	Psilomelano	Bandada	Estratiforme	Quartzo Algilas	Xistos
Herdade do Castelo	Psilomelano e Wad	Bolsadas	Estratiforme Lenticular	Quartzo Algilas	Xistos
Cêro das Guaritas	Psilomelano e Wad	Bolsadas	Estratiforme Lenticular	Quartzo Algilas	Xistos
Campo Mineiro de Neves Corvo	Arsenopirite Galena Tenantite Ouro Prata	Maciça Stockwork Bandada	Estratiforme Lenticular	Quartzo Silicatos	Tufos Xistos
Cerro do Algaré	Malaquite Azurite Enargite Estanite Galena	Brechificada	Filão	Quartzo	Xistos Grauvaques Quartzitos Tufos
Mina de Brancanes	Tetraedrite Prata	Disseminada	Filão	Quartzo Algilas	Xistos

Os sulfuretos maciços polimetálicos de Neves Corvo ocorrem em cinco depósitos (ALBOUY *et al.*, 1981; LECA *et al.*, 1983) que são apresentados no Quadro 3.2.2.

3. GEOLOGIA E MINERALIZAÇÕES

Quadro 3.2.2. Descrição das massas mineralizadas de Neves Corvo

Massa Mineral	Localização/orientação	Corpos Min.	Litologia	Distribuição química	Morfologia
Graça	Alongamento E-W, inclinação 50° S, flanco SW	1	jaspes, carbonatos, xistos e grauvaques, vulcânicas ácidas	Stockw-Cu, lateral/rico Zn SE, vertical/Cu, Zn Sn e As p/ N-S	S. Maciços, stockwork
Corvo	Alongamento NE-SW, inclinação 25°NE, flanco NE	1	xistos c/ esmectite/sericite brechas de chertes carbonatados, vulcânicas ácidas	S.Mac. Ricos Cu e Py, rubané 15% Cu, Stockw Cu e Sn, S. Mac. e rubané Cu e Sn, Zn p/ SE	S. Maciços, rubané, stockwork
Neves	Alongamento NNW-SSE, inclinação 20-25° NE, flanco NE e charneira a N	2	xistos e vulcânicas ácidas	Neves Sul rico Zn,Cu e Py (c/ Pb, Ag e Cu), Cu (c/ Sn), N. Norte Cu	S. Maciços, stockwork
Zambujal	Alongamento E-W, inclinação 20°N, charneira	1	jaspes, carbonatos, xistos e grauvaques, vulcânicas ácidas	Camadas ricas Zn e Cu alternadas, Stockw-Cu	S. Maciços, stockwork
Lombador	Alongamento NW-SE, inclinação 25° NE no flanco NE	2	vulcânicas ácidas	Norte e Sul ricos em Zn (8%), 2% Pb 0.5% Cu	S. Maciços, stockwork
	Comprimento (m)	Profundidade (m)	Espessura max.(m)		
Graça	700	500	80		
Corvo	600	1100	92		
Neves	1200	700	55		
Zambujal	550	600	53		
Lombador	600	1350	100		

A principal paragénese mineral presente nestes depósitos é composta por: pirite, calcopirite, esfalerite, cassiterite, tetrahedrite/tennantite, galena, bornite, stannite, e arsenopirite. A paragénese secundária é composta por : kesterite, stannoidite, mausonite, freibergite, pirrotite, bournonite, glaucodote, alloclasite, cobaltite, aikinite, bismutinite, galenobismutite, covelite, loellingite, rezbanite, enargite, bismuto nativo, electrum, marcasite, carrolite, vinciennite, miharaite, wittichenite, naumanite, ouro nativo, galenoclausthalite, nekrasovite, In-Bi-Hg-tenantite, tetradimite, joseite-b, tiemannite, bohdanowiczite, meneghinite, bertierite, boulangerite, magnetite, hematite e rútilo (GASPAR, 1991; GASPAR, 1996; GASPAR & PINTO, 1994; PINTO *et al.*, 1995).

A área a que corresponde a Mina de Neves Corvo aparentemente não foi explorada pelos romanos ao contrário da maioria das mineralizações que se encontram no país. Deve-se essa inexistência de vestígios romanos, outrora guias importantes de prospecção, ao facto das mineralizações serem profundas, não tendo os romanos à época, tecnologias para as detectar. No entanto, numa área hoje ocupada pela mina de Neves Corvo segundo investigação arqueológica foram encontrados dois habitats da Idade do Ferro de uma idade entre os séculos VIII e III a.C. Estes dois habitats pertencem a um grupo maior que

corresponderia ao Período do Bronze Final também denominado de Tartéssico ou posterior a essa, a época Turdetana (MAIA & MAIA (1986) *in* GASPAR, 1996; REGO, 1996; GASPAR, 1998). A datação de alguns dos achados descobertos nestes povoados de Neves-Corvo sugerem populações que do ponto de vista tecnológico e cultural estão próximas do modo de vida do Bronze Final (FABIÃO (1992) *in* GASPAR, 1996; REGO, 1996; GASPAR, 1998).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INTRODUÇÃO

Com vista a compreender o comportamento geoquímico de um conjunto de elementos nesta região mineira face à presente e histórica intervenção humana na exploração dos recursos minerais, optou-se por analisar com os mesmos métodos dois conjuntos de amostras de solos colhidas com um intervalo de tempo de cerca de 30 anos.

O primeiro conjunto de amostras de solo foi colhido pelos antigos Serviços de Fomento Mineiro (SFM) (hoje Instituto Geológico e Mineiro) no início dos anos 70 (algumas amostras em 1970 outras em 71) nas suas campanhas de prospecção estratégica e, mantido em arquivo. O outro conjunto de amostras foi colhido, em 1998 e para este estudo, nos mesmos locais onde foram colhidas as amostras do primeiro conjunto.

O primeiro conjunto de amostras foi colhido anteriormente ao início da exploração do minério na Mina de Neves Corvo, enquanto que, o segundo conjunto de amostras foi colhido, já a Mina tinha cerca de 10 anos de exploração. O segundo conjunto de amostras foi colhido em cada ponto correspondente à amostragem anterior num perfil vertical a duas profundidades, nos primeiros 10-15 cm e a cerca de 30 cm. No mesmo local de cada perfil de solo foram colhidas estevas sempre que estas estavam presentes.

No sentido de facilitar a identificação dos dois conjuntos de amostras de solos colhidos em épocas diferentes será convencionada a designação de **1ª Campanha** às amostras de solos antigas colhidas nos anos 70 pelo IGM e que se encontravam em arquivo, e de **2ª Campanha** ao conjunto de solos colhidos em 1998 para este estudo.

Foi ainda feita uma amostragem de sedimentos de corrente que contemplaram algumas áreas de influência, Neves Corvo, Lombador, Brancanes e a Barragem de Rejeitados da Mina. Esta amostragem baseou-se na cartografia e análise de sedimentos de corrente colhidos, com uma densidade muito elevada também nos anos 70.

4.2. SOLOS

4.2.1. Solos e respectivo material originário da 2ª Campanha

A escolha da malha de amostragem de 500x500 m foi baseada num equilíbrio entre: a diversidade geológica da região, a pouca, mas existente, diversidade de tipos de

4. MATERIAIS E MÉTODOS

solos, do uso dos terrenos, e ainda, da área total definida para este estudo. Na Figura 4.2.1.1 estão representados os locais de amostragem de solos e de solos mais estevas.

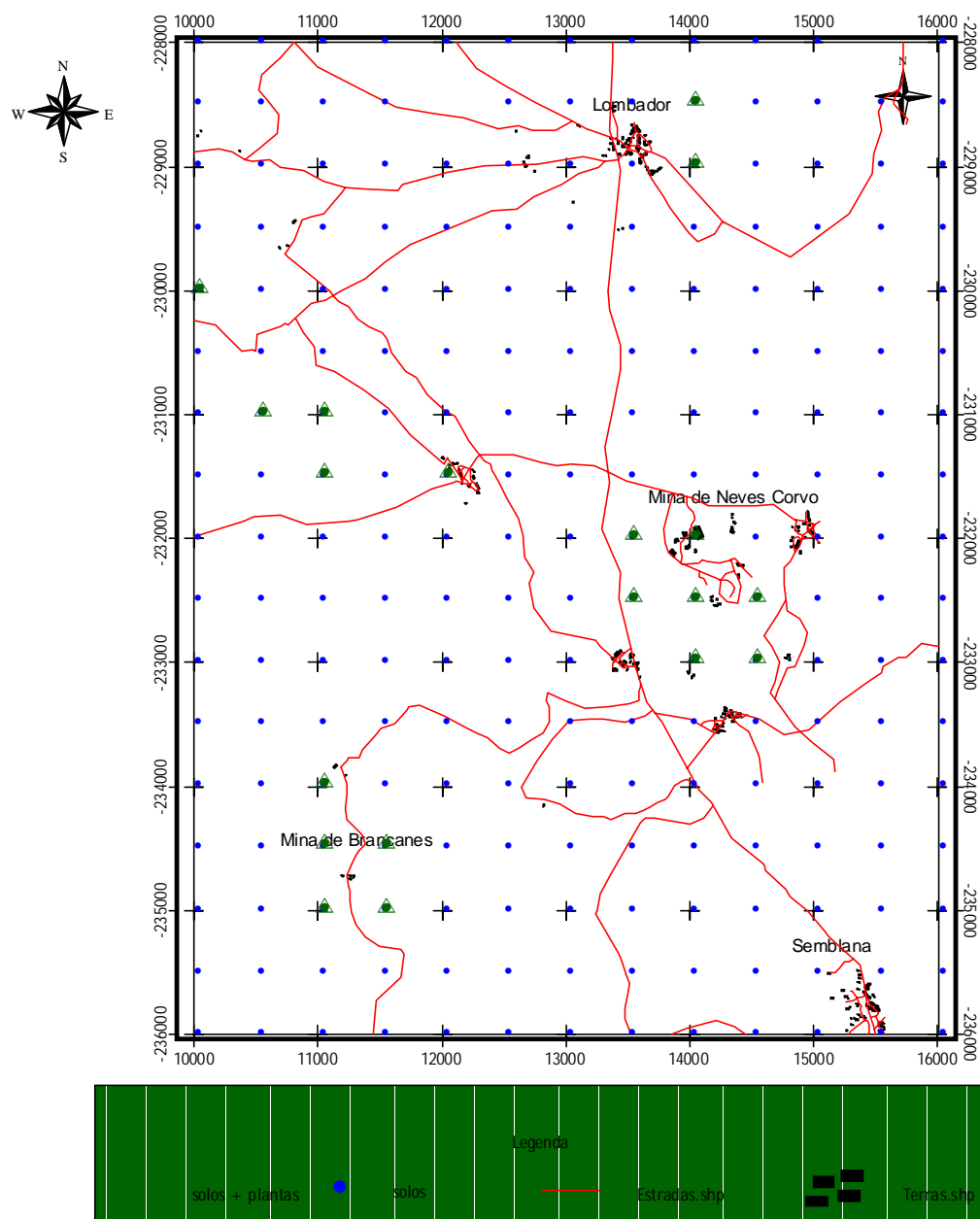


Fig. 4.2.1.1.- Localização da amostragem de solos e material originário sobre os quais se desenvolveram, bem como os locais onde foi possível colher estes solos e ainda estevas

Esta amostragem consistiu na colheita de uma amostra no horizonte C do perfil do solo e que corresponde ao material originário mais ou menos meteorizado e a outra amostra no horizonte superficial do solo (horizonte A). As colheitas foram feitas de baixo para cima para evitar a contaminação e mistura das amostras de horizontes inferiores.

O material de colheita nomeadamente pá amostradora, fita métrica e martelo foram sempre passados primeiro no material a ser amostrado e limpos com este material para evitar misturas entre cada colheita. Estas amostras de solos foram colhidas para sacos de plástico, pesando cada amostra entre 1,5 a 2 kg.

Os procedimentos tidos com as amostras após recepção no laboratório foram os seguintes:

- 1- As amostras foram colocadas em tabuleiros de plástico na estufa a uma temperatura máxima de 40°C.
- 2- Depois de secas as amostras foram desagregadas num almofariz de porcelana de modo a subdividir os agregados maiores do solo. Em seguida, o solo grosseiramente desagregado foi colocado numa folha de papel limpa e lisa e desagregado mais finamente com um rolo de madeira.
- 3- Após esta desagregação as amostras foram peneiradas. As amostras do horizonte superficial foram peneiradas em duas granulometrias: uma parte < 2 mm até obter cerca de 100 g para análise por extracção química selectiva e cerca de 20 g para análise para especiação do arsénio, por ser a granulometria mais adequada a estudos de dispersão química dos elementos em solos, recomendada no ISO 565 e ISO 11464 e recomendada ainda para estudos ambientais com recurso a extracções parciais na análise de solos pelo Community Bureau of Reference (URE, 1996); Outra parte da amostra foi peneirada a 0,18 mm para análise total no sentido de ser comparável com as amostras da 1ª Campanha.
- 4- As amostras do horizonte C dos solos da 2ª Campanha foram peneiradas a 0,18 mm no sentido de serem comparáveis com as amostras do horizonte superficial da mesma campanha.

4.2.2. Solos colhidos na 1ª Campanha

Estas amostras foram sujeitas à preparação no laboratório após terem sido colhidas no princípio dos anos 70. O procedimento tido nessa época foi o seguinte:

Secagem à temperatura ambiente no Verão e, a temperaturas superiores a 40°C em estufa no Inverno. A desagregação da amostra foi feita em almofariz de porcelana sempre limpo após cada utilização. A amostra foi cuidadosamente desagregada com o pilão no sentido de apenas proceder à sua desagregação e não à ruptura das partículas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Após a desagregação o material foi passado para um peneiro não metálico, foi crivado a 0,18 mm, sendo os finos recebidos num papel de superfície bem lisa, evitando que as partículas muito finas sofressem grande adesão ao papel. Sempre que se iniciava o mesmo procedimento para outra amostra o peneiro era devidamente limpo tal como todo o material que estava em contacto com as amostras.

Parte destas amostras foi para arquivo e outra parte foi analisada para cobre por colorimetria por extracção a frio (BORRALHO, 1970).

Na Figura 4.2.2.1 está representada a imagem geoquímica dos teores de Cu obtidos no laboratório de Beja no início dos anos 70 para um conjunto de amostras numa malha de colheita de 100 x 100 m que serviu de base à selecção das amostras para este estudo. Assim, foram escolhidas as amostras referentes à malha de amostragem de 500 x 500 m, por ser aceitável na representatividade da situação geológica e pedológica.



INSTITUTO GEOLÓGICO E MINEIRO

MAPA GEOLÓGICO DO COMPLEXO VULCANO SEDIMENTAR DA
ÁREA DE CONCESSÃO DA MINA DE NEVES CORVO
REDE HIDROGRÁFICA E TOPOGRAFIA SUMÁRIA

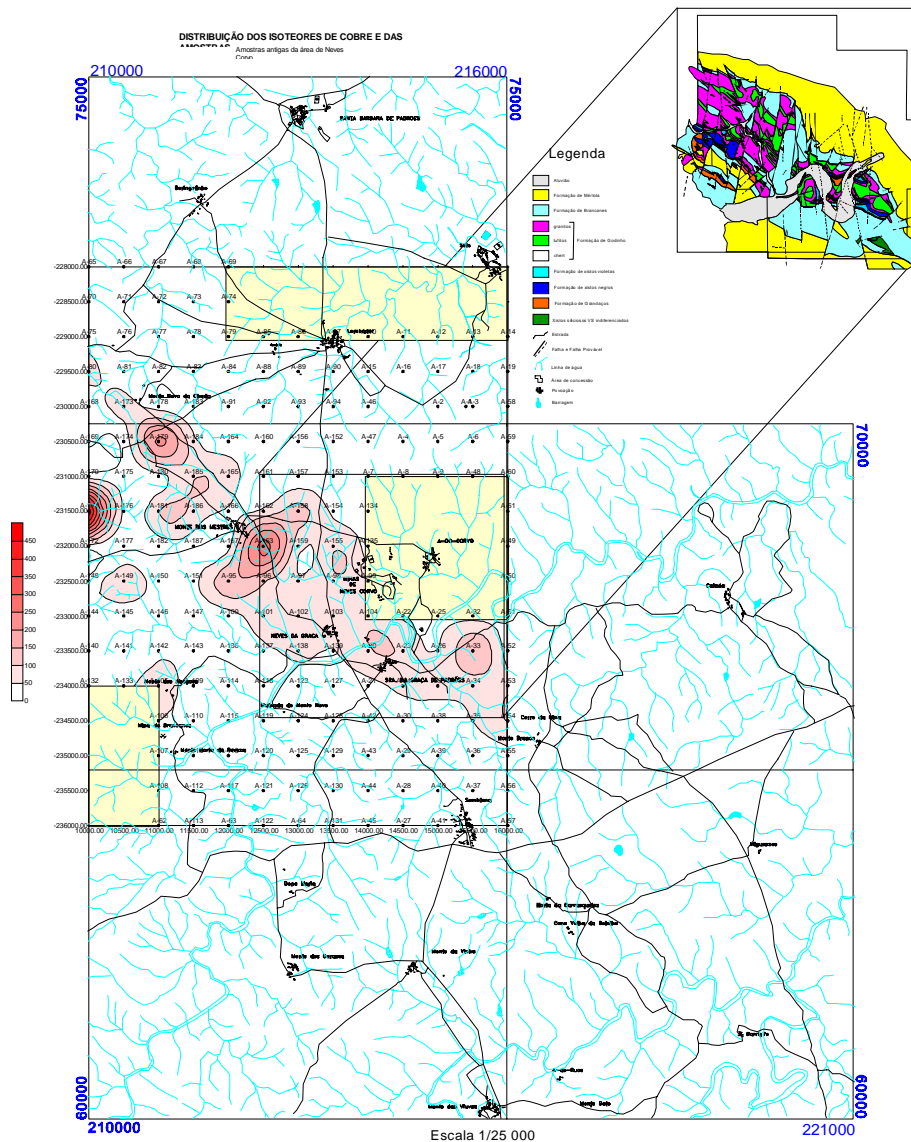


Fig. 4.2.2.1.- Imagem geoquímica do Cu (mg kg^{-1}) a 100x100 m e, selecção da malha de amostragem de 500x500 m assinalada no mapa, dos solos colhidos na região de Neves Corvo no início dos anos 70 e analisados por extracção a frio.

4.3. SEDIMENTOS

Foi feita uma campanha para colheita de sedimentos na área que corresponde à influência das linhas de água que drenam a Mina de Neves Corvo (área mineira em exploração), Lombador (jazigo não explorado), e Brancanes, mina também de cobre e abandonada desde o final do século XIX e ainda a Barragem de Rejeitados da Mina de

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neves Corvo (Figura 4.3.1). Estes locais foram escolhidos, baseados nos resultados obtidos para o cobre após extracção a frio e analisados na época em que foram colhidos os respectivos sedimentos. Muitos destes sedimentos são sedimentos de corrente outros são sedimentos de deposição. Os resultados obtidos para o cobre foram apresentados no Capítulo 2 e estão representados com densidade especialmente elevada na Figura 2.4.3.

Estas amostras foram secas peneiradas e sofreram o mesmo tratamento físico dado aos solos, sendo também peneirados a 0,18 mm. A razão do peneiramento a granulometria $< 0,18$ mm deve-se ao facto na altura em que as amostras foram peneiradas haver a possibilidade de obter no arquivo do IGM amostras antigas de sedimentos, o que posteriormente se verificou não ser possível.

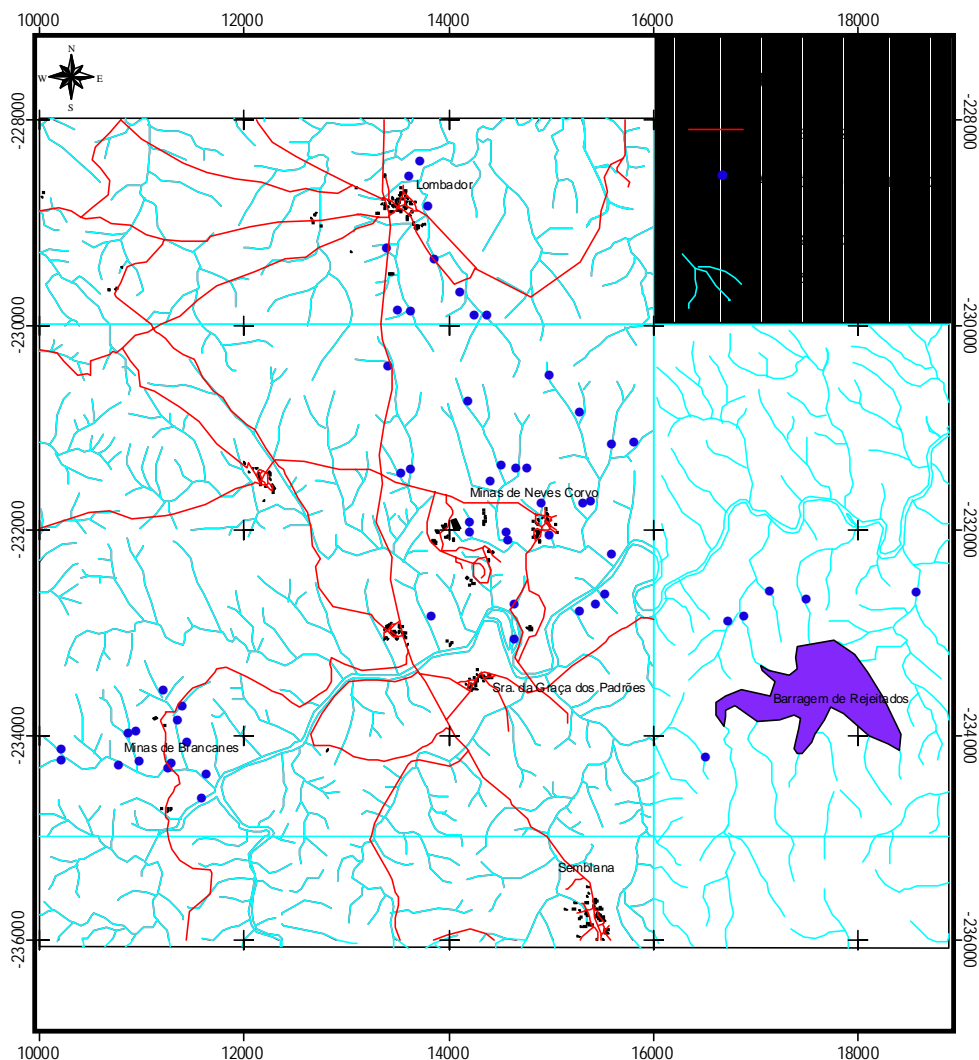


Fig. 4.3.1 – Representação da localização das amostras de sedimentos colhidas para este trabalho em 1998

4.4 PLANTAS

Foi escolhida uma planta para estudo cuja representatividade fosse suficientemente grande na região para que pudesse ser amostrada em toda a área de estudo. A planta em causa foi a esteva (*Cistus ladanifer* L.). A esteva foi colhida no mesmo local de amostragem do solo, porém, existem alguns hiatos na amostragem das plantas pois apesar da esteva ser a planta mais representativa da região não apresenta uma cobertura uniforme em toda a área.

A esteva foi colhida completa e, antes de ser colocada em saco devidamente etiquetado, a raiz foi limpa dos vestígios de solo e separada do resto da planta para que a transferência de seivas terminasse nesse momento.

Os procedimentos de laboratório foram:

- 1- Lavar muito bem cada esteva e cada raiz da esteva com água corrente e depois com água destilada.
- 2- Após a lavagem a planta foi cortada e colocada em tabuleiros de plástico na estufa a temperatura não superior a 40 °C.
- 3- Depois de secas foram colocadas em sacos plástico até que a operação estivesse feita para todas as plantas.
- 4- A moagem das raízes foi separada da das folhas deixando de lado os caules pois estes não foram objecto de análise. As folhas após serem separadas do caule foram moídas primeiro no moinho 123 e depois num moinho de café.
- 5- Depois de reduzidas a pó as folhas foram colocadas num papel limpo e liso e quarteadas antes de serem colocadas em dois sacos kraft, um para análise outro para arquivo.
- 6- Os moinhos foram lavados e secos, após o que foi moída a raiz previamente fragmentada com um martelo de cozinha.
- 7- Tal como com as folhas, após terem sido moídas, as raízes da planta foram colocadas numa folha de papel limpo e depois de quarteadas colocadas em dois sacos kraft, um para arquivo outro para análise.
- 8- Esta operação tanto para as folhas como para as raízes foi repetida para todas as plantas.

Foram seguidamente escolhidos para análise um conjunto de amostras de esteva sendo a escolha baseada nos mesmos princípios de escolha das amostras de solo para análises parciais e que é descrita mais adiante.

4.5 ANÁLISE QUÍMICA

4.5.1. Solos e material originário

O tratamento químico que foi efectuado pelo Laboratório de Beja dos antigos SFM para os solos e sedimentos de corrente encontra-se descrito no ANEXO 1 (BORRALHO, 1970). Os valores das análises feitas na 1ª Campanha tal como a sua apresentação serviram neste trabalho apenas como suporte da metodologia de amostragem pois permitiram escolher as áreas de maior interesse.

As amostras da 1ª Campanha depois de escolhidas e homogeneizadas, visto que em arquivo as amostras tendem a heterogeneizar com o tempo (GARRETT, 1969), foram enviadas para o laboratório para fazer uma análise total multielementar (VAN LOON & BAREFOOT, 1988; CHAO & SANZOLONE, 1992), método que será adoptado também para as amostras da 2ª Campanha colhidas nos locais seleccionados. No sentido de obter resultados comparáveis nas duas campanhas foi necessário analisar os dois conjuntos de amostras à mesma granulometria (<0,18 mm). A metodologia utilizada pelo laboratório canadiano encarregue das análises (ACME Lab.) foi a seguinte:

-Pesaram-se 0,25 g de amostra à qual se adicionaram 10 ml de uma mistura de quatro ácidos $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$ sendo em seguida aquecida a 200°C, e depois diluída em 10 ml de *aqua regia*. Esta extracção é parcial para magnetite, cromite, barite, óxidos de Al, W, Zr e Mn e para amostras de sulfuretos maciços. No caso de elementos como As, Cr, Sb e Au podem ser volatilizados parcialmente, por neste método a amostra atingir uma temperatura de 200°C.

Nas soluções de extracção foram depois lidos os elementos Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr por Espectrometria ICP-EAS descrita na bibliografia por vários autores (e.g. JARVIS & JARVIS, 1992; PINTO, 1977).

Foi ainda determinado o pH numa suspensão solo/água na proporção 1/2,5 (p/p).

No sentido de serem feitas as análises para extracção selectiva parcial as amostras foram sujeitas a um conjunto de cinco extracções elaboradas no Laboratório de

Geoquímica do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, estando os protocolos de análise descritos no ANEXO 2.

A escolha das amostras para análises parciais foi baseada na distribuição e tipo de solos, geologia, litologia presente e a existência de mineralizações abandonadas e, área coberta pelas estevas. Depois de uma observação cuidada de todos os elementos existentes foi possível escolher para um tratamento mais fino as seguintes amostras: 11A, 42A, 77A, 79A, 82A, 83A, 87A, 111A, 112A, 113A, 114A, 115A, 145A, 146A, 174A, 176A, 187A, 190A. As soluções obtidas nas extracções selectivas parciais foram depois enviadas para o Laboratório de Geoquímica do Departamento de Geociências da Universidade de Aveiro para leitura de Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, por Espectrometria de Absorção Atómica.

As extracções selectivas mais vulgarmente utilizadas em estudos de geoquímica ambiental são as extracções sequenciais descritas na bibliografia por alguns autores (e.g. GATEHOUSE *et al.*, 1977; TESSIER *et al.*, 1979; CARDOSO FONSECA, 1982). No entanto para este estudo aplicaram-se as extracções selectivas parciais/ paralelas as quais são também descritas na bibliografia por vários autores (e.g. CALVET *et al.*, 1990; GOMMY, 1997), sendo também designadas por GUPTA *et al.* (1990) como extracções simultâneas. A extracções parciais foram ainda designadas por outros autores como extracções simples (e.g. URE, 1996; McGRATH, 1996; TACK & VERLOO, 1996; GUPTA & VOLLMER, 1996).

No sentido de fazer a especiação do As nas amostras colhidas em alguns locais foram escolhidas as amostras 82A e 145A. Assim, abriram-se os perfis de solo e, foram seleccionados nestes, o horizonte C (material originário do solo) e o horizonte superficial e foi ainda analisada a raiz e a folha das estevas que cresciam no mesmo local. Além disso, foram ainda escolhidos um conjunto de amostras superficiais correspondentes aos solos 134A, 159A, 12A, 132A, 137A, 195A e 174A, escolhidos de acordo com o seu teor em As total analisado nos solos colhidos na 2ª Campanha. Esta selecção pode ser observada na Figura 4.5.1. Foram analisadas o conjunto das amostras atrás descritas para as formas As (III) e As (V) de acordo com as metodologias preconizadas por (QUEVAUVILLER, 1998, BARRA *et al.*, 2000a; BARRA *et al.*, 2000b) que se descrevem no ANEXO 3. Para as amostras dos solos 82A e 145A foi ainda determinado o Carbono Orgânico Total (COT) por via húmida.

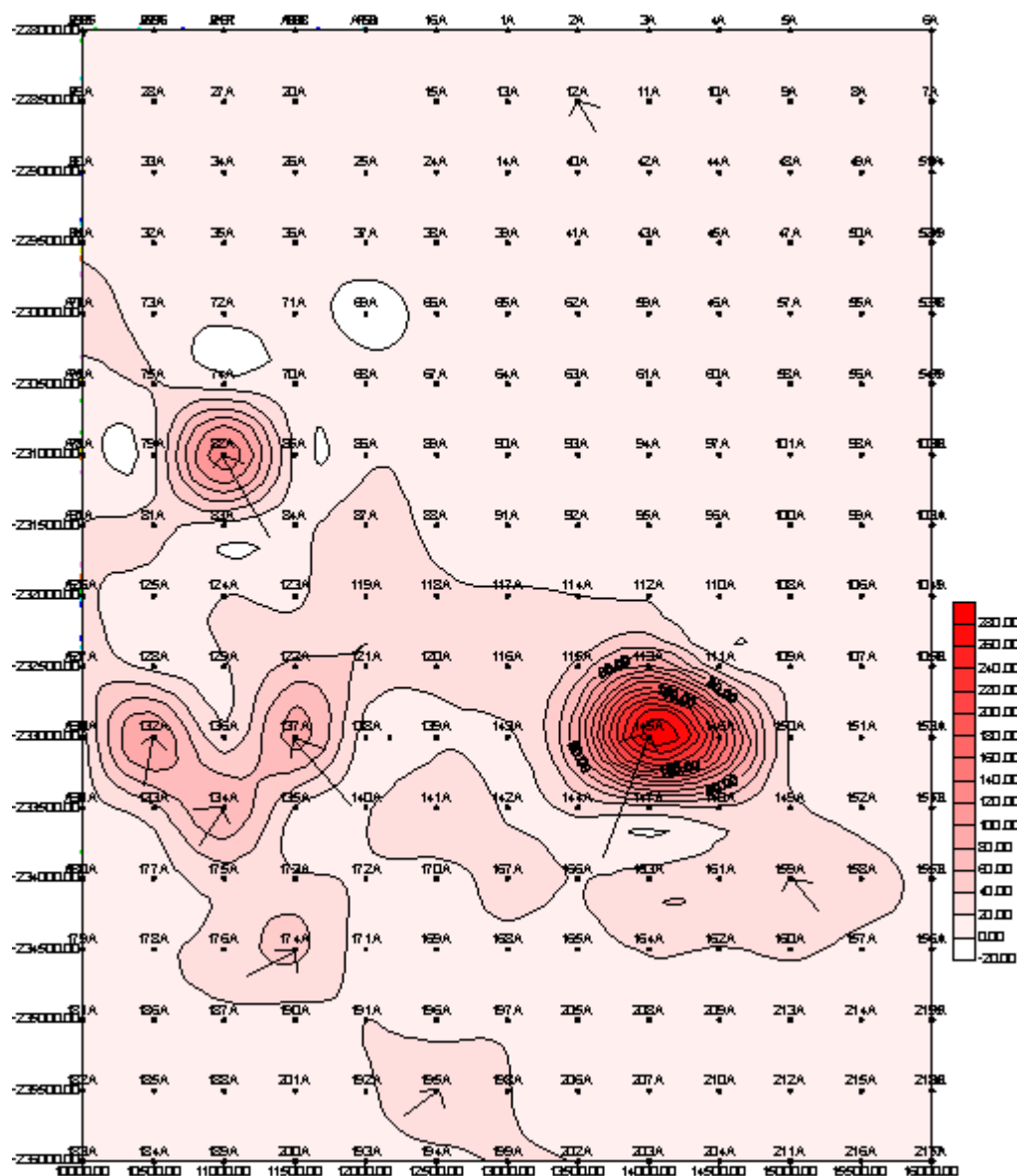


Fig. 4.5.1- Distribuição das isolinhas dos teores de As (mg kg^{-1}) nos solos superficiais e localização dos solos para colheita das amostras que foram sujeitas a especiação do As.

4.5.2. Análise química das estevas

As amostras das plantas previamente secas e moídas foram reduzidas a cinza a cerca de $475\text{ }^{\circ}\text{C}$. Foram pesadas $0,25\text{ g}$ de cinzas da amostra à qual foi adicionada uma solução constituída por 10 ml de quatro ácidos ($\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$) conforme descrito anteriormente para os solos. Para serem comparados os resultados da planta e do solo foi utilizado o mesmo método para ambos e os resultados obtidos nas cinzas foram convertidos no peso seco da amostra de esteva.

Nas soluções de extracção foram depois determinados os elementos Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb,

Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr tendo ainda sido analisado o S que não havia sido analisado nas amostras de solo pelo ACMELab, por Espectrometria (ICP-EAS).

O limite máximo de detecção para os elementos Ag, Au, W foi de 200 mg kg⁻¹; para os elementos Mo, Co, Cd, Sb, Bi, Th e U foi de 4000 mg kg⁻¹; para os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Mn, As, V, La, Cr foi de 10000 mg kg⁻¹. A digestão das amostras pode ter sido parcial para alguns minerais e pode ter ainda volatilizado elementos já referidos anteriormente para os solos.

4.5.3. Análise química dos sedimentos

Foram analisadas 57 amostras de sedimentos das três áreas atrás referidas.

A análise foi feita por Espectrometria (ICP-EAS) e as extracções foram feitas com os mesmos métodos utilizados para os solos e os elementos determinados nas soluções foram: Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr.

O termo “sedimentos de corrente” não será aqui empregue no que diz respeito aos sedimentos colhidos e analisados para este estudo, pois que nem sempre os sedimentos colhidos corresponderam a sedimentos de corrente. A área de influência destes sedimentos, na qual o transporte de materiais é possível, é muito restrita e apresenta também um declive muito suave. O transporte, em muitos destes casos, foi episódico e a curta distância, permitindo para esses, um comportamento mais próximo dos solos. Em muitos casos os sedimentos colhidos são materiais coluvionares com um transporte ao longo da vertente pouco declivosa e de pequena dimensão. Assim o termo genérico de “sedimentos” pareceu mais adequado neste caso.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS SOLOS

Foi ainda feita uma selecção de amostras de solos da 1ª Campanha e solos da 2ª Campanha para fazer a sua caracterização mineralógica, e que se baseou na escolha de locais junto às minas abandonadas e junto a Neves Corvo e Lombador (Figura 4.6.1). A análise foi feita por Difrakção de Raios X (DRX), sendo uma técnica não destrutiva (GOMES, 1988). Os difractogramas (diagramas de pó e portanto não orientados) foram obtidos em equipamento Phillips, constituído por um gerador PW 1130/90, goniómetro PW1050/70, com unidade de comando PW 1710 e registador PM 8203A. A radiação

4. MATERIAIS E MÉTODOS

utilizada foi Cu K α ($\lambda=1.5405$ Å) obtida a 20 mA e 30 kV, a velocidade do goniómetro foi de 1°/ minuto e a velocidade do papel de registo foi de 1 cm/ min.

Este método determina qualitativamente os minerais presentes na amostra através da interpretação dos difractogramas, podendo obter-se uma análise semiquantitativa por comparação da intensidade dos picos dos vários minerais.

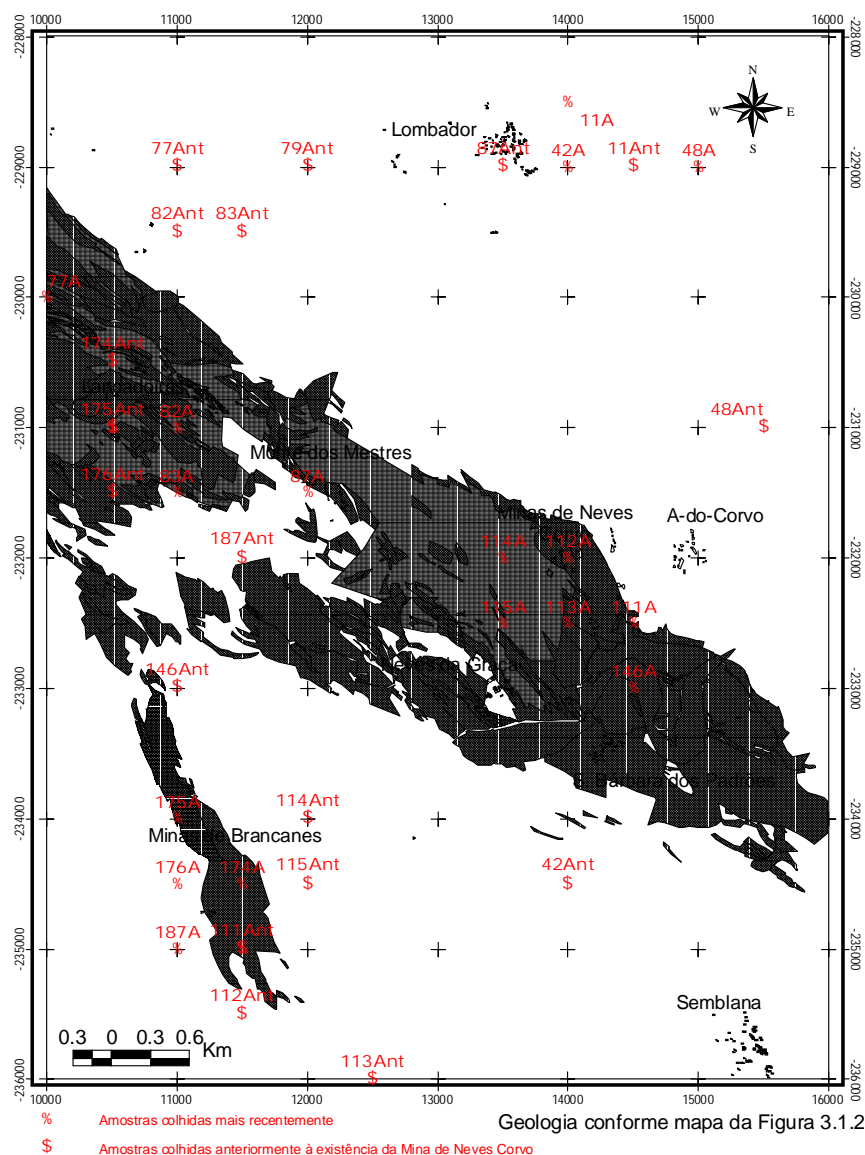


Fig. 4.6.1. Distribuição na área de estudo das amostras de solos da 1ª e 2ª Campanha para caracterização mineralógica por DRX

Foi ainda caracterizada, também por DRX, a fracção argilosa dos solos a partir de lâminas delgadas (amostras orientadas). Inicialmente, foi feita a separação da fracção

argilosa por pipetagem após suspensão e dispersão do solo em água, seguida de sedimentação. Em seguida foram feitas lâminas sendo as amostras secas ao ar e ainda sujeitas a um conjunto de testes de comportamento no sentido de uma melhor identificação dos minerais. Assim, as amostras de argila foram sujeitas a saturação com magnésio e com etileno glicol. O etileno glicol permite determinar a expansibilidade de alguns minerais como as esmectites e deste modo distingui-las das clorites e das vermiculites. Outro teste usado foi o do aquecimento a 300°C e a 500°C no sentido de identificar minerais como a clorite, a halosite e interstratificados.

4.7 – QUALIDADE DOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Todos os dados analíticos são baseados em medições as quais apresentam um certo erro que deve na medida do possível ser quantificado. Trata-se de uma tarefa essencial sempre que se inicia análise e interpretação correcta dos dados. Vários foram os autores que estudaram estes erros, entre os quais se citam GARRETT (1969), MICHIE & GARRETT (1972), THOMPSON (1992), RAMSEY *et al.* (1992) e, todos eles asseguram que parte deste erro não pode ser determinado, no entanto, obtiveram fórmulas que nos permitem ter alguma segurança na informação produzida.

Para todos os estatísticos aqui apresentados nesta análise de qualidade os dados são logaritmizados, visto que na maioria dos elementos analisados, em especial os elementos menores, as suas populações apresentam distribuições aproximadamente lognormais GARRETT (1969). Os padrões não foram logaritmizados.

As equações (1) e (2) foram utilizadas para os padrões (1) rigor analítico - R_r e (2) reprodutibilidade analítica - R_a para assim determinar o erro referente à preparação e análise química.

$$R_r \% = \left| \frac{\mu - \bar{X}}{\mu} \right| \times 100$$

(1)

- \bar{X} - a média das 7 determinações,
- μ - valor do padrão fornecido pelo laboratório para cada elemento.

$$R_a \% = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}{\bar{X}} \times 100$$

(2)

- \bar{X} - média dos valores repetidos dos padrões
 X_i - valor obtido em cada determinação
 n - nº de determinações

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Equações (3) a (10) são utilizadas na determinação dos erros das amostras analisadas para este estudo.

$$R_A \% = \frac{1.98 \times \sigma_A}{\overline{X}_{Rep_analit}} \quad (3)$$

$$\sigma_A = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \frac{(X_{rotina} - X_{Rep_analit})^2}{2}} \quad (4)$$

$$\sigma_{SA}^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(X_{rotina} - X_{Duplic_campo})^2}{2} \quad (5)$$

$$\sigma_D^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_{rotina} - \overline{X}_{rotina})^2 \quad (6)$$

$$R_{SA} \% = \frac{1.98 \times \sigma_{SA}}{\overline{X}} \times 100 \quad (7)$$

$$R_E \% = \frac{1.98 \times \sigma_E}{\overline{X}} \times 100 \quad (8)$$

$$V_N \% = \frac{\sigma_D^2 - \sigma_{SA}^2}{\sigma_D^2} \times 100 \quad (9)$$

$$V_A \% = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_D^2} \times 100 \quad (10)$$

$\overline{X}_{Rep_analit}$ - média dos logaritmos das réplicas analíticas;

X_{rotina} - logaritmo do valor da amostra de rotina;

X_{Rep_analit} - logaritmo do valor da réplica analítica;

X_{Duplic_camp} - logaritmo do duplicado de campo;

\overline{X}_{rotina} - média dos logaritmos das amostras de rotina;

N - Número de réplicas analíticas;

σ_A^2 - Variância analítica;

σ_E - Raiz quadrada da variância das leituras fornecidas pelo laboratório calculada de forma semelhante da fórmula que dá origem à variância analítica, utilizada para o cálculo da reprodutibilidade das leituras;

σ_D^2 - Variância total dos dados;

σ_N^2 - Variância natural dos dados;

σ_{SA}^2 - Variância de amostragem e analítica;

$R_A\%$ - Reprodutibilidade analítica;

$R_{SA}\%$ - Reprodutibilidade de amostragem e análise;

$R_E\%$ - Reprodutibilidade das leituras fornecidas pelo laboratório;

$V_N\%$ - Variância relativa natural dos dados;

$V_A\%$ - Variância relativa analítica;

$F = \frac{\sigma_D^2}{\sigma_{SA}^2}$ F – Coeficiente de comparação das variâncias entre a variância total dos dados e a variância devida aos erros analíticos e de amostragem, no sentido de determinar o seu peso no geral dos dados. Se o seu valor for inferior ao valor crítico então os erros têm maior importância do que a variância total dos dados. O valor crítico é retirado de tabelas de distribuição F (DAVIS, 1986).

Elementos como Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P e Ti que vêm expressos em g kg^{-1} pelo laboratório, foram neste trabalho reduzidos a mg kg^{-1} para todos os elementos estarem expressos na mesma grandeza.

4.7.1-Qualidade das análises totais dos solos através do padrão CT3

Foram enviadas 7 medições do padrão CT3 analisado conjuntamente com as amostras de solos da 1ª Campanha, para determinação dos erros relativos à leitura instrumental e análise. O valor fornecido pelo laboratório para este padrão, tem a designação de μ , para cada elemento (Quadro 4.7.1.1).

No Quadro 4.7.1.1 os resultados obtidos para o rigor, não contemplam todos os elementos analisados, pois para os elementos Au, Hf e Ta não se obteve o valor do laboratório. Os cálculos foram elaborados com utilização das duas primeiras equações acima apresentadas.

Os elementos que apresentam maior rigor analítico, ou seja, $R_r < 5\%$ são: Al, Be, Bi, Ca, Cr, Fe, K, Mn, Na, Pb, Sn, Sr, Th, Ti e Zn; $5\% < R_r < 10\%$: Ba, Cd, Ce, Cu, Mg, Mo, Nb, Ni, P, Rb, Sc e V; $R_r > 10\%$ Ag, As, Co, La, Li, Sb, U, W, Y e Zr. Os valores de R_r não foram determinados para Au, Hf e Ta.

O valor de μ para os elementos Mn, Fe, Th, Sr, Sn, W, Na, Al, Cr, Ca, Bi, Be, Sc, Rb, Pb, dado pelo laboratório para o padrão CT3 encontra-se dentro do intervalo $X \pm s$ estando os elementos Mo, Cu, Zn, U, Cd, Sb, La, Ti, Zr, Nb no intervalo $X \pm 2s$. Fora deste intervalo estão os elementos Ag, Ni, Co, As, V, P, Mg, Ba, Y e Ce, considerando-se que estes tiveram uma análise menos precisa.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os valores de reprodutibilidade analítica para o padrão CT3 são também representados no Quadro 4.7.1.1. Os elementos com percentagens mais baixas são os que apresentam mais alta reprodutibilidade analítica e, são inferiores a 5% - Ag, Al, As, Ba, Ca, Cd, Ce, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn Mo, Na, Ni, P, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn; superiores a 5% e inferiores a 10% - Be, Bi, Cu, La, Nb, Rb, Sb, Th, Zr; superiores a 10% os elementos Co, Pb, Sc, U, W.

4.7.1.1. – Estatísticos de controle das 7 determinações do padrão CT3 analisado conjuntamente com as amostras de solos da 1ª Campanha (mg kg⁻¹)

amostras de solos da 1ª Campanha (mg kg ⁻¹)														
Nº	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe
1	5,6	74900	63	< 4	1045	4	21	16200	24,1	47	11	246	63	39200
2	5,4	77100	63	< 4	1105	4	20	16500	23,4	45	11	260	61	44600
3	5,2	74600	58	< 4	1088	4	20	16500	22	46	11	248	61	39200
4	5,4	75400	58	< 4	1110	4	19	16500	21,3	45	11	240	59	39700
5	5,3	74500	61	< 4	1055	4	20	16000	22,3	48	8	249	70	41400
6	5,3	71200	62	< 4	1061	4	19	16000	21,6	44	11	247	59	41700
7	5,9	68400	59	< 4	1069	3	22	15400	21,6	46	12	251	60	39500
S	0,237	2935	2,225		25,222	0,378	1,069	403,56	1,042	1,345	1,254	6,0474	3,848	1984
X	5,443	73729	60,57		1076,1	3,857	20,14	16157	22,33	45,86	10,71	248,71	61,86	40757
μ	6,2	76000	54		1010	4	20	16300	20,8	42	14	256	67	41600
Rr%	12,21	2,989	12,17		6,55	3,571	0,71	0,876	7,35	9,18	23,47	2,846	7,676	2,026
Ra%	4,35	3,98	3,67		2,34	9,79	5,58	2,5	4,67	2,93	11,7	2,43	6,22	4,87
Nº	Hf	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Sb
1	<0,1	19900	36	35	9700	974	24	18300	14	38	1020	50	91	20
2	< 0,1	20200	30	35	9400	1007	24	18700	15	39	1040	47	95	22
3	< 0,1	20400	29	36	9700	962	23	18600	15	37	1020	47	92	21
4	< 0,1	20600	28	37	9500	940	23	18700	15	35	1010	49	91	23
5	< 0,1	19600	31	35	9300	979	23	18200	14	37	1040	33	86	23
6	< 0,1	19800	28	35	9500	983	23	17500	14	37	1010	31	83	22
7	< 0,1	20100	31	34	9200	924	26	18600	16	37	1070	40	75	18
S		348,5	2,760	0,951	188,98	27,85	1,113	430,95	0,756	1,215	21,60	7,829	6,828	1,8
X		20086	30,43	35,29	9471,4	967	23,71	18371	14,71	37,14	1030	42,43	87,57	21,29
μ		19600	26	30	10000	968	25	18500	16	40	1100	41	82	18
Rr%		2,48	17,03	17,62	5,286	0,103	5,143	0,695	8,036	7,143	6,364	3,48	6,79	18,25
Ra%		1,74	9,07	2,7	2,02	2,88	4,6	2,35	5,14	3,27	2,1	18,45	7,8	8,45
	Nº	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr	
	1	8	19	244	< 1	26	3700	18	127	18	13	177	45	
	2	8	20	253	< 1	25	3800	17	131	17	13	177	45	
	3	7	19	245	< 1	28	3800	19	125	20	12	179	41	
	4	7	20	248	< 1	28	3800	18	122	19	12	173	41	
	5	7	21	240	< 1	28	3900	18	125	30	12	174	40	
	6	7	20	224	< 1	27	3700	15	128	29	12	164	40	
	7	11	19	246	< 1	25	3600	24	128	26	13	167	37	

4.7.1.1. – Continuação

Nº	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
S	1,464	0,756	9,209		1,38	97,59	2,7603	2,878	5,469	0,535	5,568	2,87
X	7,857	19,71	242,9		26,71	3757,1	18,429	126,6	22,71	12,43	173	41,29
μ	8,7	20	244		27	3900	22	135	27	14	165	46
Rr%	9,688	1,429	0,468		1,058	3,663	16,234	6,243	15,87	11,22	4,85	10,25
Ra%	18,62	3,84	3,79		5,17	2,84	14,98	2,27	24,08	4,3	3,22	6,95

Foram fornecidas pelo laboratório sete medições do padrão CT3 analisado conjuntamente com as amostras de solos da 2ª Campanha, sendo portanto determinados os erros relativos à leitura instrumental e análise devidos ao padrão CT3 (Quadro 4.7.1.2).

Quadro 4.7.1.2. – Estatísticos de controle das sete determinações do padrão CT3 (mg kg⁻¹) analisado conjuntamente com os solos da 2ª Campanha

nº	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe
1	6,2	73900	58	< 4	1146	< 1	23	16000	23,4	45	12	272	65	42700
2	5,9	74200	59	< 4	1176	< 1	22	16100	23,8	45	12	258	63	42600
3	5,6	72300	58	< 4	1144	3	23	15800	21,7	48	12	242	64	41600
4	5,5	69200	56	< 4	1052	3	23	14200	21	53	12	251	64	41300
5	5,6	71500	58	< 4	1041	2	20	15100	24,4	47	11	241	62	39300
6	6,1	70600	60	< 4	1105	3	22	15800	23,7	49	13	246	62	41200
7	6,1	71900	59	< 4	1111	3	23	16000	21,5	47	12	255	63	41200
S	0,288	1759,6	1,25		49,923	0,45	1,113	689,720	1,346	2,752	0,577	10,82	1,113	1130,53
X	5,857	71,94	58,3		1110,7	2,8	22,29	15571,43	22,79	47,71	12	252,1	63,29	41414,3
μ	6,2	76000	54	<4	1010	4	20	16300	20,8	42	14	256	67	41600
Rr%	5,530	5,338	7,94		9,972	30	11,43	4,47	9,547	13,61	14,29	1,507	5,544	0,446
Ra%	4,98	2,4	2,15		4,5		5	4,4	5,9	5,8	4,8	4,3	1,8	2,7

Nº	Hf	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb
1	1	19900	29	34	9700	966	26	18800	17	39	1130	42	66
2	< 1	22500	29	37	9700	962	25	21000	16	45	1080	38	65
3	1	21800	30	32	9200	940	27	20300	16	43	1030	38	65
4	< 1	20200	31	31	8400	857	26	18500	16	33	1060	38	74
5	< 1	19400	29	34	9400	931	26	18200	15	36	1020	33	70
6	< 1	20300	30	36	9500	961	27	19000	17	43	1140	40	73
7	1	21000	31	33	9600	965	27	19500	16	41	1060	35	75
S	0	1101,1	0,9	2,12	457,7	39,148	0,756	1009,5	0,69	4,28	46,14	2,984	4,386
X	1	20728,6	29,9	33,86	9357,1	940,29	26,29	19328,6	16,1	40	1074,3	37,71	69,714
μ		19600	26	30	10000	968	25	18500	16	40	1100	41	82
Rr%		5,758	14,8	12,86	6,429	2,863	5,143	4,479	0,89	0	2,338	8,014	14,983
Ra%		5,3	3	6,3	4,9	4,16	2,9	5,2	4,3	10,7	4,3	7,92	6,3

Nº	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
1	23	11	22	244	< 1	26	3900	28	140	28	12	165	43
2	23	12	21	247	< 1	28	3800	27	140	23	11	170	40
3	21	11	19	257	< 1	25	3800	25	138	22	12	161	38

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Quadro 4.7.1.2. – Continuação

Nº	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
4	22	11	21	237	< 1	25	3500	24	123	24	12	166	40
5	23	11	19	239	1	24	3700	23	130	22	13	167	36
6	24	11	20	252	< 1	26	3800	24	134	27	14	170	42
7	19	11	20	249	1	27	3800	24	136	25	13	164	36
S	1,676	0,378	1,113	7,068	0	1,345	127,24	1,826	6,16	2,37	0,98	3,24	2,752
X	22,14	11,14	20,29	246,4	1	25,857	3757,1	25	134,43	24,4	12,43	166,1	39,29
μ	18	8,7	20	244		27	3900	22	135	27	14	165	46
R _r %	23,02	28,08	1,429	0,995		4,233	3,663	13,64	0,423	9,52	11,22	0,693	14,6
R _a %	7,6	3,4	5,5	2,9		5,3	3,4	7,3	4,6	9,7	7,9	1,9	7

Utilizando as equações (1) e (2) atrás apresentadas foi calculado o rigor analítico devido ao padrão CT3 e a reprodutibilidade analítica relativa ao mesmo.

Os elementos que apresentam maior rigor analítico, ou seja, $R_r < 5\%$ são: Ca, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, P, Sn, Sr, Th, Ti, V e Zn; $5\% < R_r < 10\%$: Ag, Al, As, Ba, Cd, Cu, K, Mg, Mo, Pb e W ; $R_r > 10\%$ Be, Bi, Ce, Co, La, Li, Rb, Sb, Sc, U, Y e Zr. Os valores de R_r não foram determinados para Au, Hf e Ta.

Os resultados apresentados no Quadro 4.7.1.2 mostram, relativamente ao rigor analítico, que o valor de μ para os elementos Cr, Fe, Mn, Na, Nb, Ni, P, Sn, Sr, Th, V e Zn dado para o padrão CT3 pelo laboratório, se encontram dentro do intervalo $X \pm s$ estando os elementos Ag, Ba, Ca, Cd, K, Li, Mg, Mo, Pb, Ti, U, W e Y no intervalo $X \pm 2s$ e, for a deste intervalo, aparecem os elementos Al, As, Bi, Ce, Co, Cu, La, Rb, Sb, Sc, Zr, considerando-se assim que estes tiveram uma análise menos precisa. Para os elementos Au, Be, Hf e Ta não foi possível determinar a reprodutibilidade analítica devido ao elevado número de valores abaixo do limite de detecção.

Os valores de reprodutibilidade analítica para o padrão CT3 são representados no Quadro 4.7.1.2. Os elementos com percentagens mais baixas são os que apresentam mais alta reprodutibilidade analítica e, são inferiores a 5% - Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nb, P, Sc, Sr, Ti, V e Zn. Com reprodutibilidades superiores a 5% e inferiores a 10% - Cd, Ce, K, Li, Na, Pb, Rb, Sb, Sn, Th, U, W, Y e Zr e superior a 10% apenas o elemento Ni. Os valores de R_a não foram determinados para Au, Hf e Ta.

4.7.2. Qualidade dos dados resultantes das análises totais dos solos através de duplicados de campo e analíticos

Do conjunto de amostras de solo da 1ª Campanha não se obtiveram amostras duplicadas de campo, foram apenas enviados duplicados analíticos e fornecidas pelo laboratório leituras repetidas das amostras analisadas. Além da contabilização dos valores relativamente ao limite de detecção foram quantificadas as variâncias devidas às leituras do aparelho, ou seja, os valores de réplicas de leitura em sete amostras, fornecidos pelo laboratório e, os valores relativos ao manuseamento físico e químico (réplicas analíticas) relativos a 20 amostras.

Foram escolhidas aleatoriamente do conjunto das 187 amostras antigas e analisadas 20 para fazer uma re-análise que agora nos permite fazer um controle da reprodutibilidade analítica. Calculou-se então, a variância analítica para um nível de significância de 95% dada pelas equações (3) e (4).

Quadro 4.7.2.1-Representação da qualidade analítica para cada elemento para o conjunto de amostras da 1ª Campanha (mg kg⁻¹)

Elem.	LD	N<LD	N=LD	N>LD	σ_A^2	σ_D^2	V _A %	R _A %	R _E %
Ag	0,5	184	1	2					
Al	0,01	0	0	187	0,0012	0,0044	26,328	1,3937	0,5115
As	5	4	7	176	0,0022	0,1009	2,2236	9,3169	10,601
Au	4	187	0	0					
Ba	1	0	0	187	0,0024	0,0119	20,601	3,7416	2,3846
Be	1	0	71	116					116,86
Bi	5	187	0	0					
Ca	0,01	0	0	187	0,0011	0,0352	2,9868	2,131	0,7915
Cd	0,4	125	10	52					31,582
Ce	1	0	0	187	0,0048	0,0111	43,317	8,0679	3,0918
Co	2	2	1	184	0,0025	0,0304	8,3000	9,5357	5,4728
Cr	2	0	0	187	0,0023	0,0083	27,209	5,43	5,0992
Cu	2	0	0	187	0,0022	0,1009	2,2246	7,3229	3,3915
Fe	0,01	0	0	187	0,0012	0,0089		1,5112	0,5456
Hf	0,1	0	0	187	0,0453	0,0062	734,05	105,95	50,466
K	0,01	0	0	187	0,0021	0,0098	21,674	2,192	0,768
La	2	0	0	187	0,0065	0,0087	74,836	11,188	3,2845
Li	1	0	0	187	0,0019	0,0105	17,678	5,4487	2,6087
Mg	0,01	0	0	187	0,0012	0,0093	13,04	1,8653	0,7187
Mn	5	0	0	187	0,0008	0,0420	1,8346	1,9815	0,9214
Mo	2	164	7	16					
Na	0,01	0	0	187	0,0022	0,0614	3,6009	2,2157	0,7851
Nb	2	0	0	187	0,0043	0,0059	73,753	16,586	5,2905
Ni	2	0	0	187	0,0014	0,0198	7,0510	5,2988	1,6261
P	0,002	0	0	187	9E-05	0,0130	0,6619	0,7637	0,6485
Pb	5	0	1	186	0,0179	0,0386	46,494	21,063	3,5255

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Quadro 4.7.2.1. – Continuação

Elem.	LD	N<LD	N=LD	N>LD	σ_A^2	σ_D^2	V _A %	R _A %	R _E %
Rb	1	0	0	187	0,0062	0,0164	37,524	8,6394	1,6594
Sb	5	175	3	9					
Sc	1	0	0	187	0,0209	0,0069	302,3	26,775	4,0518
Sn	2	2	34	151	0,0114	0,0148	76,983	49,162	13,079
Sr	2	0	0	187	0,0024	0,0165	14,437	4,5474	1,2677
Ta	1	187	0	0					
Th	2	0	0	187	0,0118	0,0121	97,472	23,022	22,556
Ti	0,01	0	0	187	0,0004	0,0051	7,9791	1,1199	1,4159
U	10	187	0	0					
V	2	0	0	187	0,0008	0,0087	9,0645	2,8844	1,0460
W	4	187	0	0					
Y	2	0	0	187	0,019	0,0152	124,91	28,073	1,2913
Zn	2	0	0	187	0,0012	0,0082	14,452	4,1641	1,5395
Zr	2	0	0	187	0,0003	0,0011	23,086	1,6707	1,0543

Como se pode verificar pelo Quadro 4.7.2.1. os elementos Ag, Au, Be, Bi, Cd, Mo, Sb, Ta, U e W devido ao elevado número de valores abaixo do limite de detecção não permitiram o cálculo das variâncias, pelo que a reprodutibilidade analítica não pôde ser calculada. Os elementos Hf, Nb, Pb, Sc, Sn, Th e Y apresentam baixa reprodutibilidade analítica, em particular o elemento Hf. Quanto aos restantes elementos Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Rb, Sr, Ti, V, Zn e Zr apresentam boa reprodutibilidade analítica.

Relativamente às sete leituras repetidas, enviadas pelo laboratório: os elementos Ca, Mn, Ni, P, Rb, V e Zr apresentam boa reprodutibilidade; os elementos: Al, Co, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, Nb, Pb, Sc, Sr e Zn apresentam uma reprodutibilidade média; os restantes elementos apresentam mais baixa reprodutibilidade. A equação que deu origem a R_E% é em tudo semelhante à equação utilizada para a reprodutibilidade analítica mas, onde a média, neste caso, representa a média dos valores de uma das leituras, neste caso a segunda.

A variância relativa da análise, determinada pela percentagem da relação entre a variância da análise e a variância total é <10% para os elementos As, Ca, Co, Cu, Mn, Na, Ni, P, Ti e V e >10% para os elementos Al, Ba, Ce, Cr, Cr, Hf, K, La, Li, Nb, Pb, Rb, Sc, Sn, Sr, Th, Y, Zn e Zr.

A acrescentar aos erros que aqui se tentou contabilizar há o facto das amostras da 1ª Campanha terem sido mantidas em arquivo durante muitos anos e, com o tempo estas

tendem a heterogeneizar. Apesar destas terem sido agitadas e quarteadas, por vezes, as partículas podem estar agregadas e, esse erro não é controlado.

Durante a 2ª Campanha foram colhidos 20 duplicados de campo e obtiveram-se leituras repetidas das amostras analisadas, fornecidas pelo laboratório, sendo deste modo determinados os erros relativos à amostragem e ao erro instrumental para as amostras.

À semelhança da metodologia utilizada nas amostras da 1ª Campanha, obtiveram-se amostras onde os elementos se encontravam abaixo do limite de detecção, com o valor do limite de detecção e, acima do limite de detecção, e que estão representadas para cada elemento no Quadro 4.7.2.2.

Quadro 4.7.2.2- Representação da qualidade analítica para cada elemento para o conjunto das amostras da 2ª Campanha (mg kg⁻¹)

Elem.	LD	N<LD	N=LD	N>LD	σ_D^2	σ_{SA}^2	F	R _{SA} %	R _E %	V _N %
Ag	0,5	201	2	15						
Al	0,01	0	0	218	0,0032	0,0004	133,88	0,8416	0,5490	99,253
As	5	1	2	215	0,1186	0,0024	145,83	7,5623	6,1335	99,314
Au	4	218	0	0						
Ba	1	0	0	218	0,028	0,0029	58,432	4,0763	0,9231	98,289
Be	1	177	17	24						
Bi	5	216	0	2						
Ca	0,01	0	0	218	0,0725	0,0227	11,882	8,5716	1,0116	91,586
Cd	0,4	197	8	13						
Ce	1	0	0	218	0,0251	0,0033	47,41	6,5372	4,6144	97,891
Co	2	0	0	218	0,0162	0,0024	52,437	8,4876	5,369	98,093
Cr	2	0	0	218	0,0111	0,0009	124,12	3,3523	1,7227	99,194
Cu	2	0	0	218	0,3613	0,0127	47,491	11,817	1,3372	97,894
Fe	0,01	0	0	218	0,0057	0,001	76,263	1,3851	0,5592	98,689
Hf	0,1	0	4	214	0,0061	0,0062	12,615	45,189	46,536	92,073
K	0,01	0	0	218	0,0099	0,0011	93,527	1,5334	0,8451	98,931
La	2	0	0	218	0,0239	0,0021	75,018	6,1537	2,2608	98,667
Li	1	0	0	218	0,0085	0,0028	32,461	6,5570	1,7327	96,919
Mg	0,01	0	0	218	0,0279	0,0018	93,702	2,2488	0,9036	98,933
Mn	5	0	0	218	0,0455	0,0102	20,956	6,7233	0,7172	95,228
Mo	2	188	14	16						
Na	0,01	0	0	218	0,0757	0,0069	40,097	4,0750	0,5447	97,506
Nb	2	1	0	217	0,0083	0,0034	27,16	15,197	0	96,318
Ni	2	0	0	218	0,0123	0,0059	18,662	10,206	3,2159	94,642
P	0,002	0	0	218	0,0172	0,0032	41,508	3,9521	0,9788	97,591
Pb	5	0	0	218	0,058	0,0048	50,474	10,013	5,2689	98,019
Rb	1	0	0	218	0,0287	0,0011	153,28	3,6066	2,5377	99,348
Sb	5	191	5	22						
Sc	1	0	0	218	0,0115	0,0007	152,6	4,9233	4,7751	99,345
Sn	2	10	83	125	0,2173	0,019	24,546	44,889	18,104	95,926
Sr	2	0	0	218	0,0119	0,0020	53,948	4,2457	1,184	98,146
Ta	1	196	22	0						
Th	2	0	1	217	0,0159	0,0029	43,553	11,575	13,996	97,704

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Quadro 4.7.2.2. -Continuação

Elem.	LD	N<LD	N=LD	N>LD	σ_D^2	σ_{SA}^2	F	R _{SA} %	R _E %	V _N %
Ti	0,01	0	0	218	0,0083	0,0015	59,986	2,199	0,7869	98,333
U	10	217	0	1						
V	2	0	0	218	0,006	0,0013	61,600	3,5595	1,489	98,377
W	4	180	26	12						
Y	2	0	0	218	0,0161	0,0027	47,654	10,051	6,0462	97,902
Zn	2	0	0	218	0,0784	0,0037	75,990	6,6172	1,4357	98,684
Zr	2	0	0	218	0,0022	0,0012	39,847	3,6163	1,4811	97,490

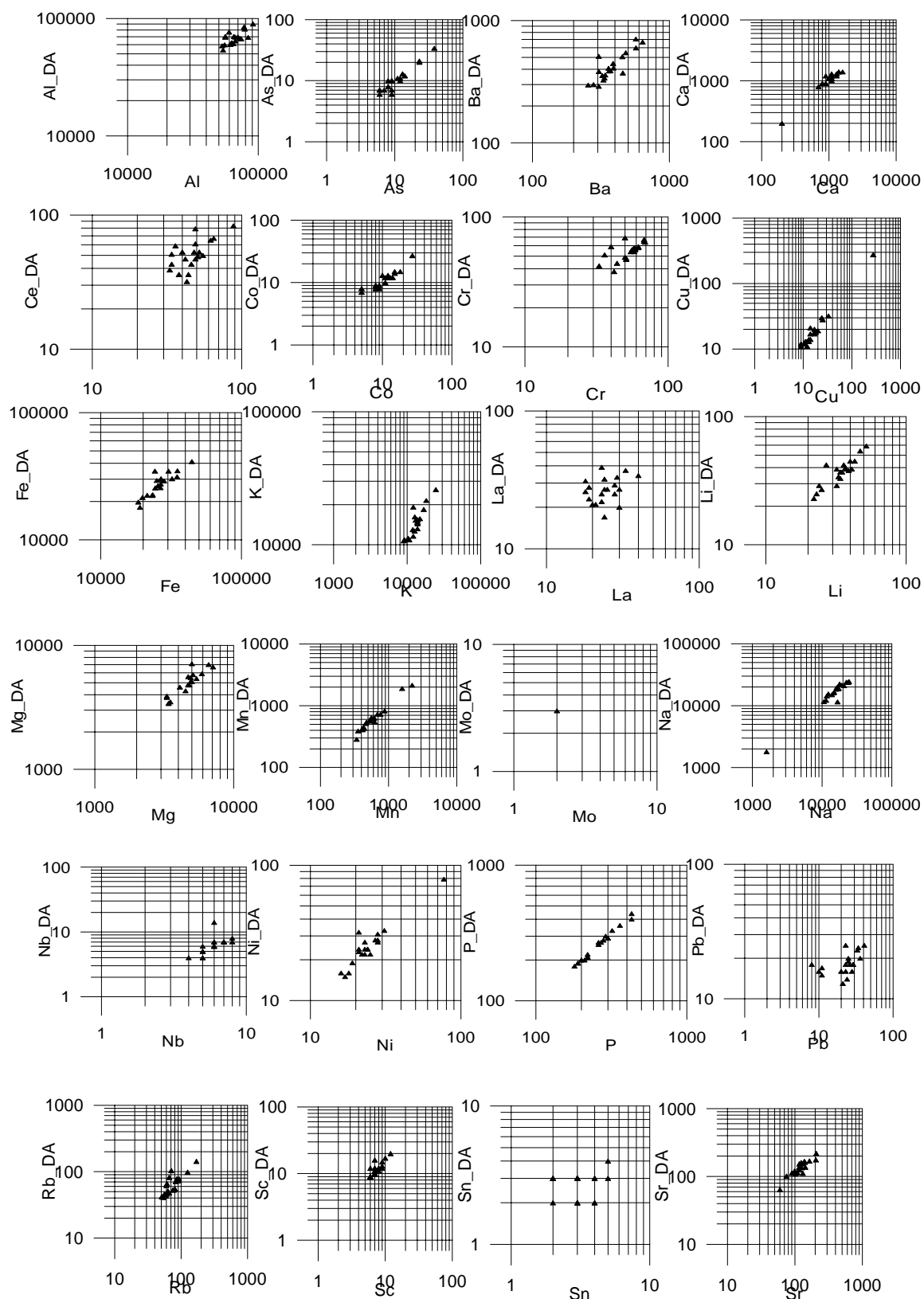
F tem 19 graus de liberdade no numerador e 20 no denominador e o valor crítico é 2,17 (DAVIS,1986)

No Quadro 4.7.2.2, relativamente à análise de variância, podemos constatar que todos os elementos para os quais foi possível determinar o F, este é muito superior ao valor crítico. Isto significa, que todos os elementos têm erros devidos à amostragem e análise, pouco significativos relativamente à variância total. No que diz respeito aos elementos Ag, Au, Be, Bi, Cd, Mo, Sb, Ta, U e W, não foi possível determinar F pois, os elementos tinham variância igual a zero, devendo-se isso a terem muitos teores abaixo do limite de detecção e, portanto, a sensibilidade do aparelho na análise não ter sido suficiente para permitir uma variabilidade aceitável.

No que diz respeito à variância relativa natural dos dados, esta apresenta-se em todos os elementos onde foi possível obter estes estatísticos, acima de 90% o que significa que é boa.

Relativamente à reprodutibilidade do aparelho dada pelas sete leituras repetidas R_E%, esta foi menos eficiente para os elementos Hf, Sn e Th com valores superiores a 10%, sendo boa para os restantes, excepto para os elementos Ag, Au, Be, Bi, Cd, Mo, Sb, Ta, U e W onde também não foi possível fazer o cálculo por muitas vezes o valor para estes elementos ser zero, pelas razões também atrás referidas.

A reprodutibilidade devida à amostragem e análise é inferior para os elementos Hf e Sn (R_{SA}% = a 45 e 44 respectivamente) é ainda um pouco baixa para os elementos Cu, Nb, Ni, Pb, Th e Y, sendo boa para os restantes, com excepção dos elementos Ag, Au, Be, Bi, Cd, Mo, Sb, Ta, U e W.

Fig.4.7.2.1. Representação dos diagramas amostra de solo original versus duplicado da 1ª Campanha (mg kg^{-1})

1)

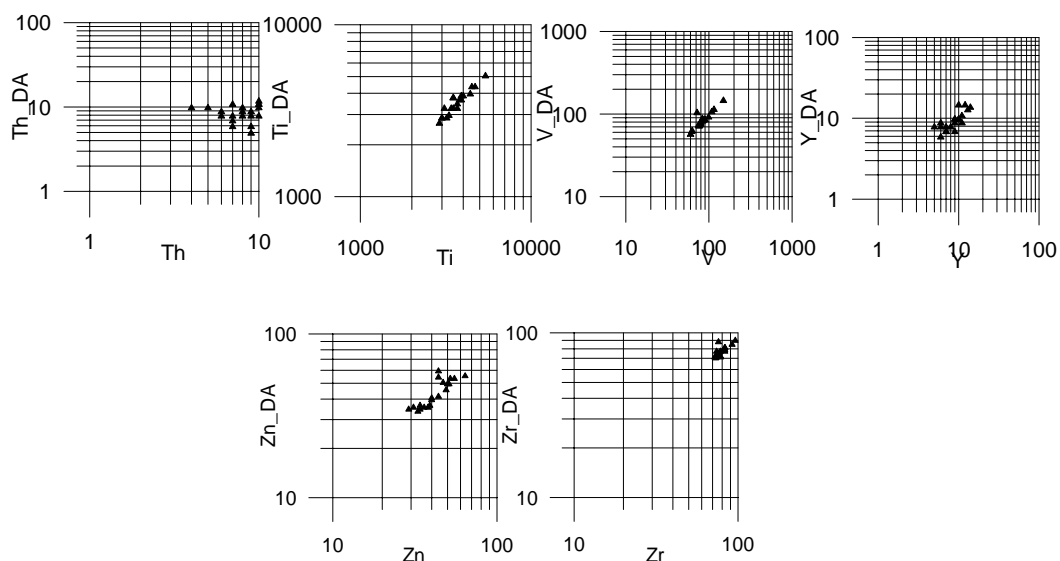


Fig. 4.7.2.1. -(continuação)

Os resultados, representados em gráficos de dispersão original versus duplicado analítico das amostras da 1ª Campanha (Figura 4.7.2.1), mostram que na generalidade dos casos aqui projectados existe boa reprodutibilidade pois estes apresentam-se bem correlacionados, exceptuam-se os casos do Mo e Sn. Há no entanto um conjunto de elementos que devido ao elevado número de valores abaixo do limite de detecção não apresentavam representatividade de valores nos gráficos. São eles, os elementos Ag, Au, Be, Bi, Cd, Hf, Sb, Ta, U e W pelo que se optou por não fazer a sua representação gráfica.

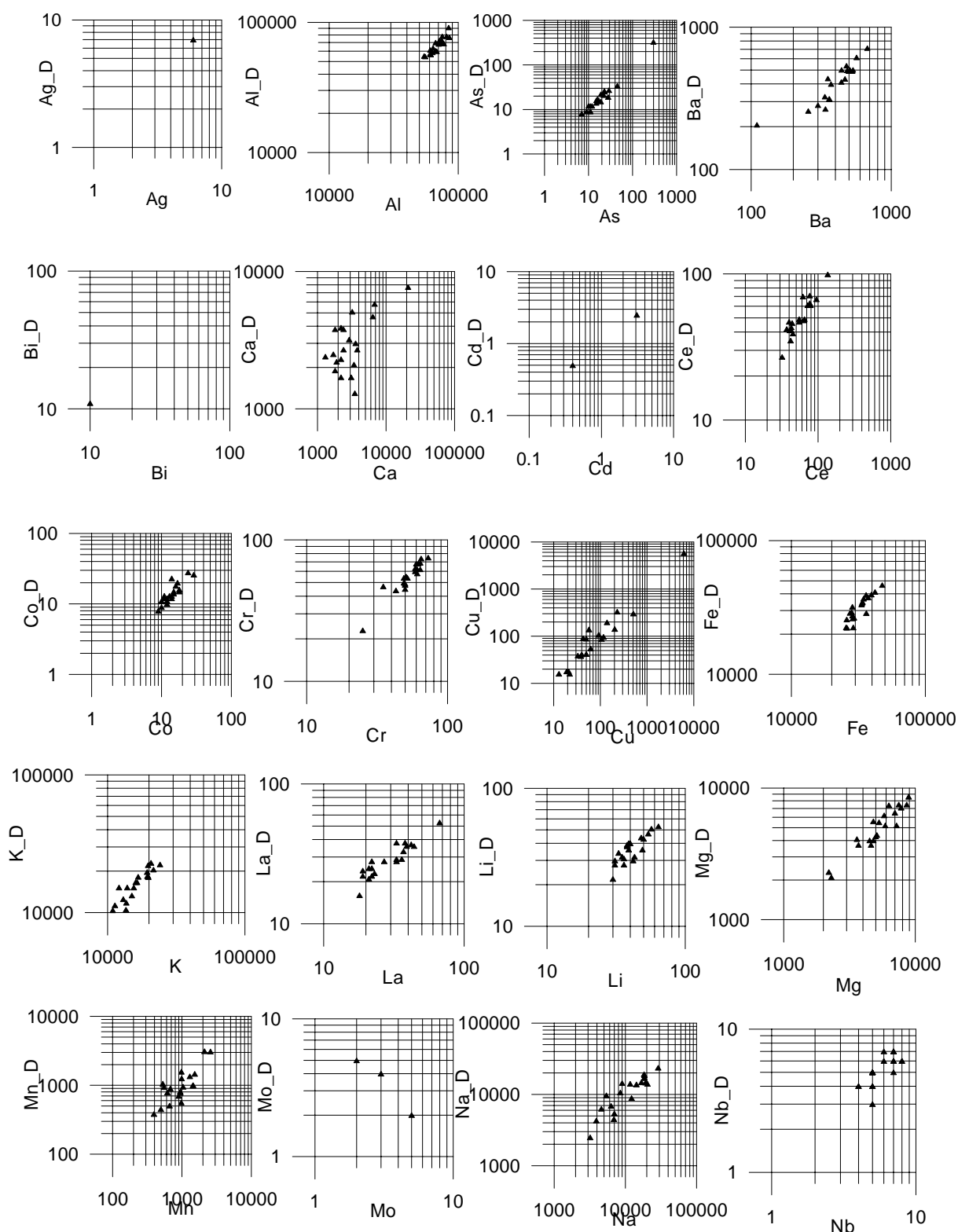


Fig. 4.7.2.2. Representação dos diagramas das amostras original versus duplicados de campo das amostras de solo da 2ª Campanha (mg kg^{-1})

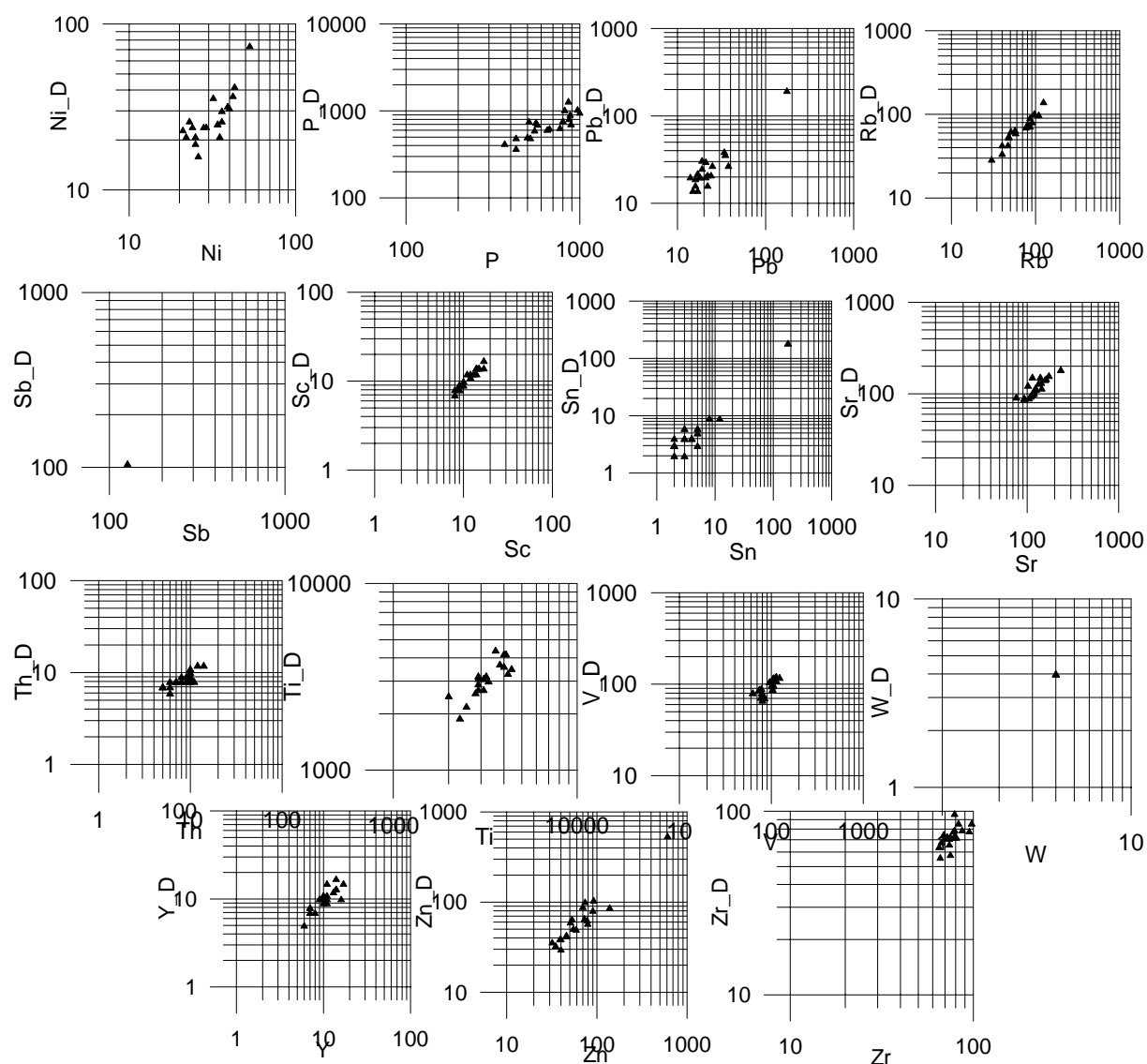


Fig. 4.7.2.2. – (continuação)

A representação gráfica dos diagramas de dispersão dos solos da 2ª Campanha (Figura 4.7.2.2) mostra boa reprodutibilidade na generalidade dos elementos, excepto para Ag, Bi, Cd, Mo, Sb e W. Não foi possível representar os elementos Au, Be, Hf, Ta e U dado o elevado número de valores abaixo do limite de detecção.

4.7.3. Qualidade dos dados obtidos nas extracções parciais das amostras de solo

Foi escolhido um conjunto de 20 amostras para fazer as extracções químicas parciais. Destas, obtiveram-se duplicados de campo e foram ainda feitos no processo de extracção, réplicas de laboratório. Separaram-se dois gramas de amostra em vez de um e os procedimentos foram feitos igualmente para as duas porções amostrais. Não foram analisados padrões.

Visto o número de amostras ser reduzido, apesar dos duplicados/réplicas no universo em questão serem no mínimo 10%, o seu número é muito pequeno para que os testes tenham significado. Assim, serão feitos testes de controle de qualidade muito simples, nomeadamente diagramas binários entre a amostra original versus duplicado ou réplica apenas no sentido de representar os resultados gráficamente.

Os resultados obtidos para os diagramas dos duplicados de campo para a extracção por acetato de amónio foram os seguintes:

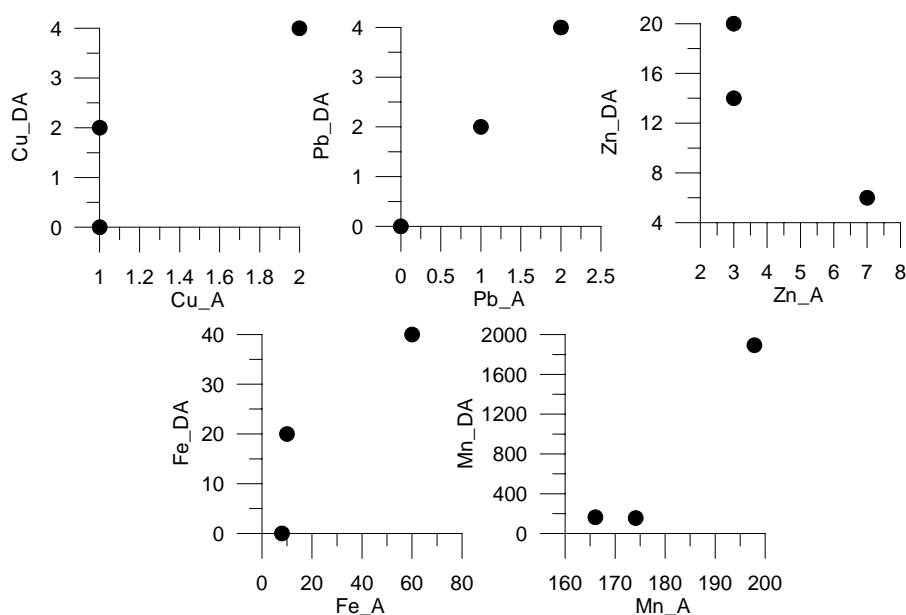


Fig. 4.7.3.1 Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo para as análises de AcNH_4 (mg kg^{-1})

A relação entre a amostra de campo e a original é relativamente baixa no caso do Pb e Fe sendo menos baixa no caso do Zn. Esta relação é muito baixa para o Cu da amostra 115A e para o Mn da amostra 174A cujas concentrações no local original e no duplicado de campo apresentam concentrações de diferente ordem de grandeza, podendo dever-se à grande variabilidade de campo e ao facto das amostras duplicadas terem sido objecto apenas de uma colheita tal como as originais aumentando a probabilidade de ambas serem razoavelmente diferentes.

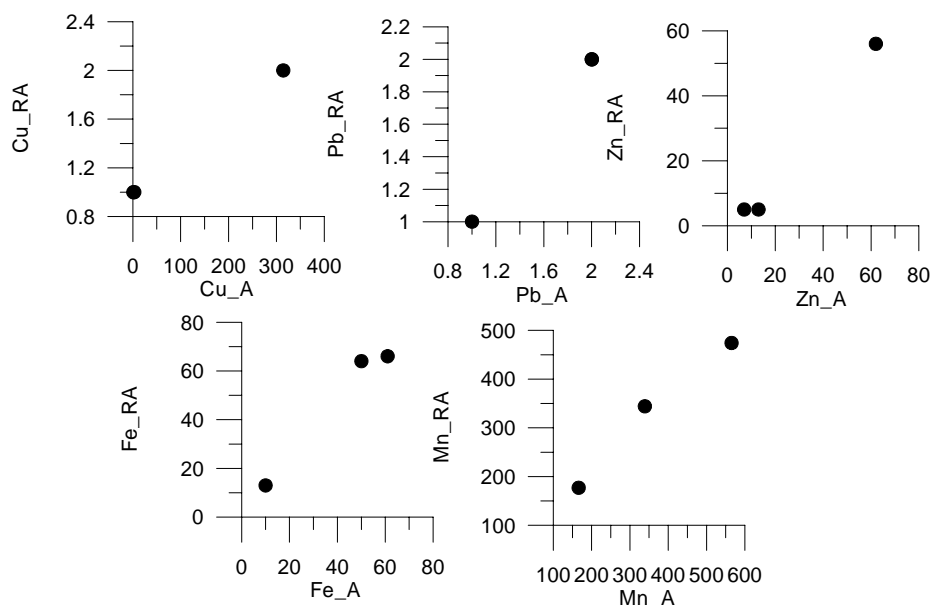


Fig. 4.7.3.2. Representação dos diagramas amostra original versus réplica analítica para as análises de $\text{AcNH}_4(\text{mg kg}^{-1})$

Como se observa na Figura 4.7.3.2, a relação entre a réplica analítica e a mostra original é aceitável para quatro elementos e não aceitável para uma amostra no gráfico $\text{Cu}_{\text{Ra}}/\text{Cu}_{\text{A}}$. Assim, e considerando um erro de análise a amostra será retirada, não constando em estudos posteriores.

Os resultados obtidos para os diagramas binários dos duplicados de campo versus amostra original para os dados resultantes da extracção por cloridrato de hidroxilamina estão representados na Figura 4.7.3.3.

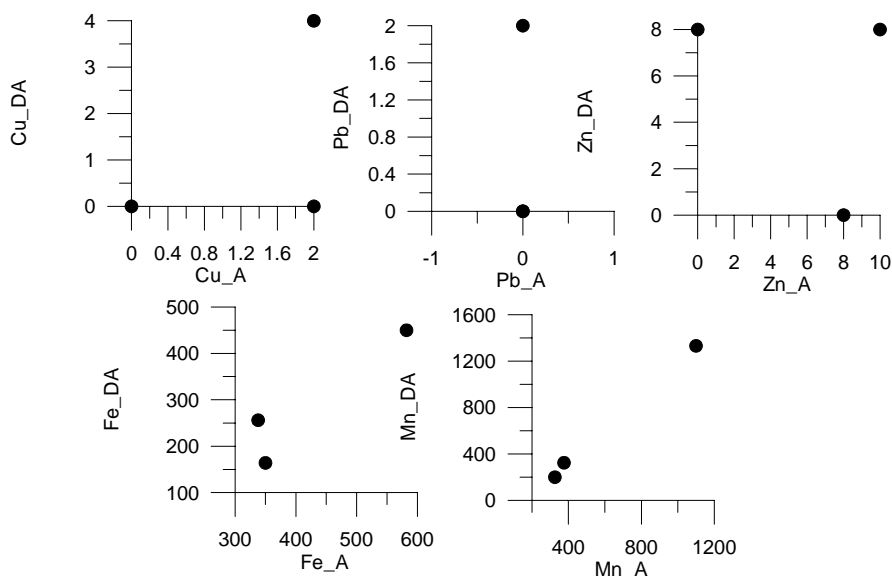


Fig. 4.7.3.3. - Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo para as análises da solução extractante de cloridrato de hidroxilamina (mg kg^{-1})

O Fe e o Mn apresentam resultados uma boa relação entre as amostras originais e os duplicados de campo, havendo pior relação entre a amostra original e o duplicado de campo para os restantes elementos.

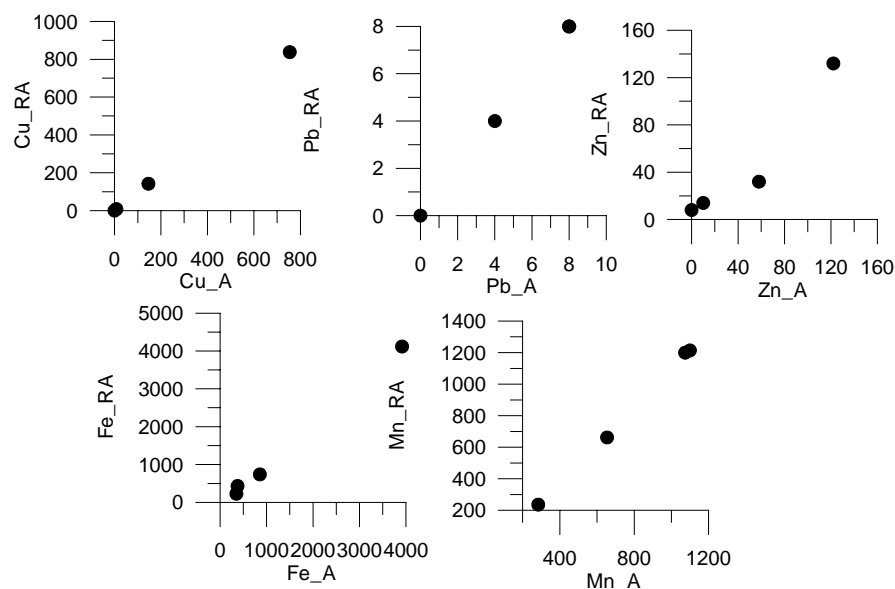
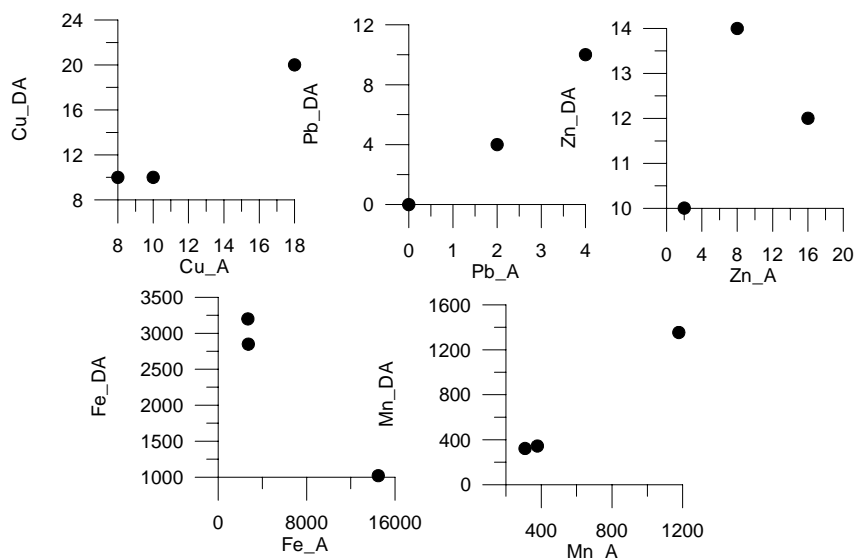


Fig. 4.7.3.4. - Representação dos diagramas amostra original versus réplica analítica para as análises de cloridrato de hidroxilamina (mg kg⁻¹)

De acordo com a Figura 4.7.3.4 a relação entre a réplica analítica e a amostra

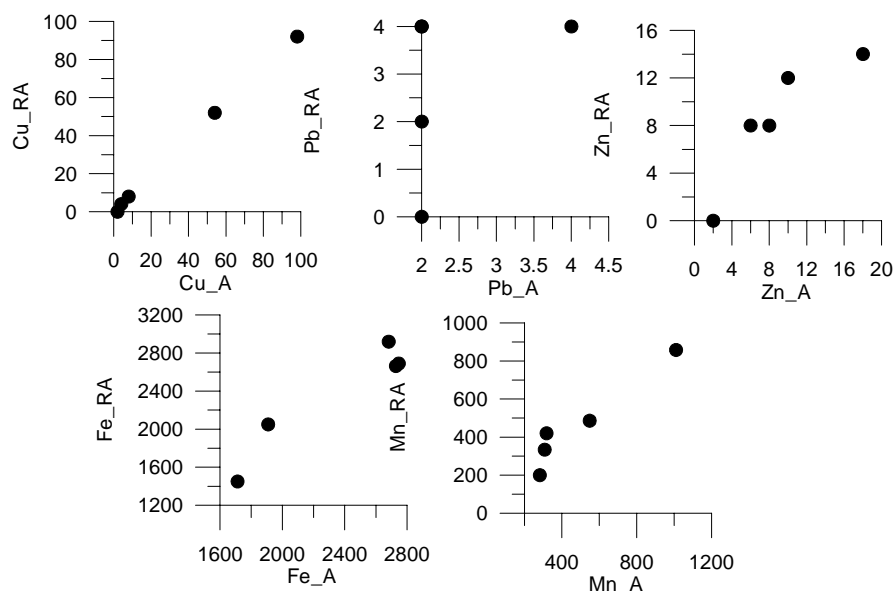


original é aparentemente aceitável para a extracção por cloridrato de hidroxilamina.

Fig. 4.7.3.5. - Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo para as análises de reagente TAMM na obscuridade (mg kg⁻¹)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A relação entre a amostra original e o duplicado de campo para os resultados obtidos da extracção com reagente TAMM na obscuridade, referentes aos elementos Cu, Pb, Zn, Fe e Mn, observados na Figura 4.7.3.5, é aceitável apenas para o Mn. Este facto pode dever-se à grande variabilidade de campo acrescentando a este argumento o facto de, as amostras duplicadas terem sido objecto apenas de uma colheita tal como as originais aumentando a probabilidade de ambas serem diferentes, argumento já apresentado em



extracções anteriores.

Fig. 4.7.3.6. - Representação dos diagramas amostra original versus réplica analítica para os dados das análises da extracção com reagente TAMM na obscuridade (mg kg^{-1})

Como se pode observar na Figura 4.7.3.6 também neste caso a comparação entre as amostras originais e as réplicas analíticas mostra resultados bastante aceitáveis.

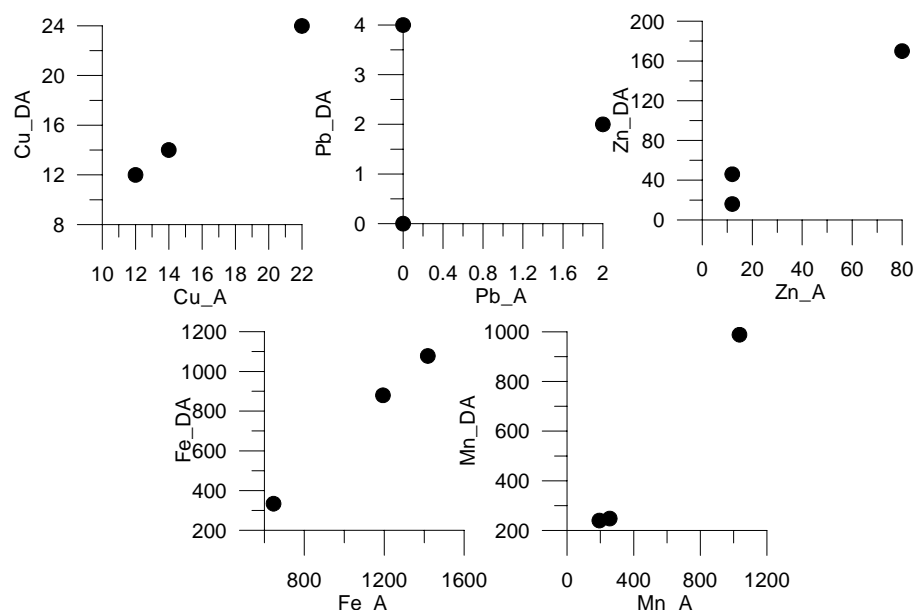


Fig. 4.7.3.7. - Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo para os dados das análises da extracção com peróxido de hidrogénio (mg kg^{-1})

A Figura 4.7.3.7 representa os diagramas comparativos dos dados entre as amostras originais e os duplicados de campo, resultantes da extracção com peróxido de hidrogénio. O Cu e o Mn apresentam resultados satisfatórios, os outros elementos apresentam resultados menos bons, provavelmente pela mesma razão apontada para as extracções anteriores.

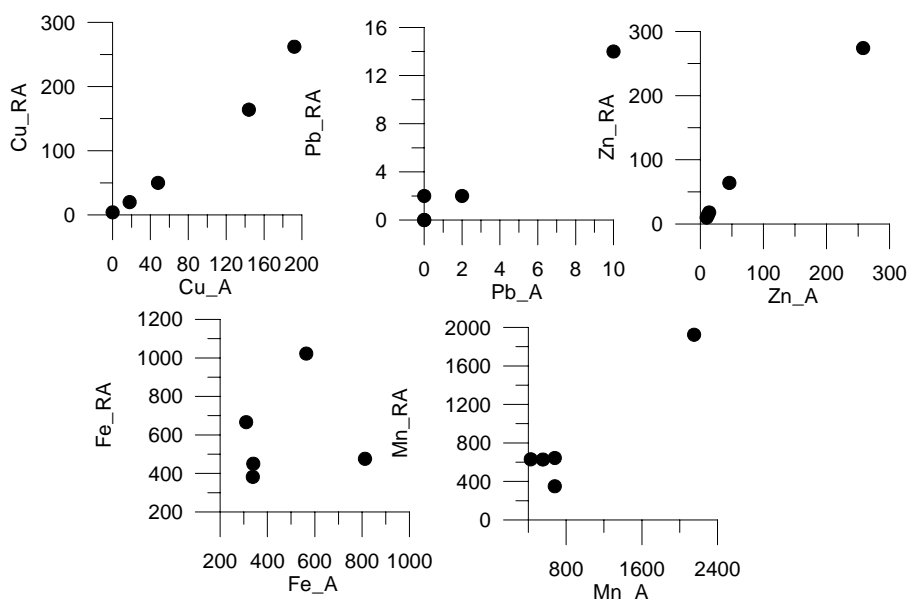
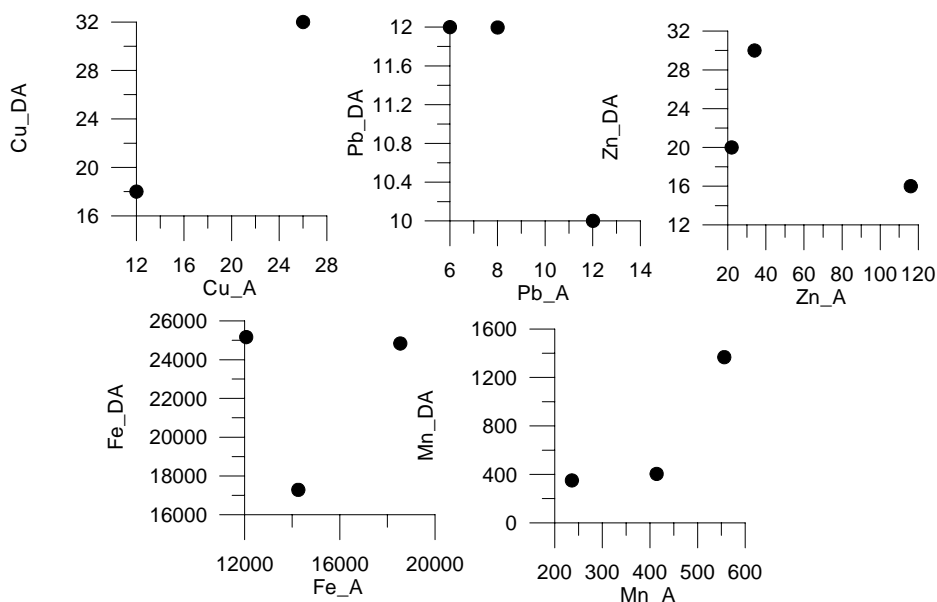


Fig. 4.7.3.8. Representação dos diagramas amostra original versus réplica analítica para os dados das análises da extracção com peróxido de hidrogénio (mg kg^{-1})

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados apresentados na Figura 4.7.3.8 mostram as diferenças entre os resultados das amostras originais e réplicas analíticas na análise da extracção com de peróxido de hidrogénio, sendo a relação entre a réplica analítica e a amostra original aceitável para todos os elementos, para o caso do Fe os resultados são menos bons para



uma amostra.

Fig. 4.7.3.9. - Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo para os dados das análises da extracção com reagente TAMM em UV (mg kg^{-1})

A comparação entre os resultados das amostras originais e os duplicados de campo nos dados obtidos na extracção por reagente TAMM em UV apresentam-se semelhantes ao comportamento das mesmas verificado nas anteriores extracções (Figura 4.7.3.9).

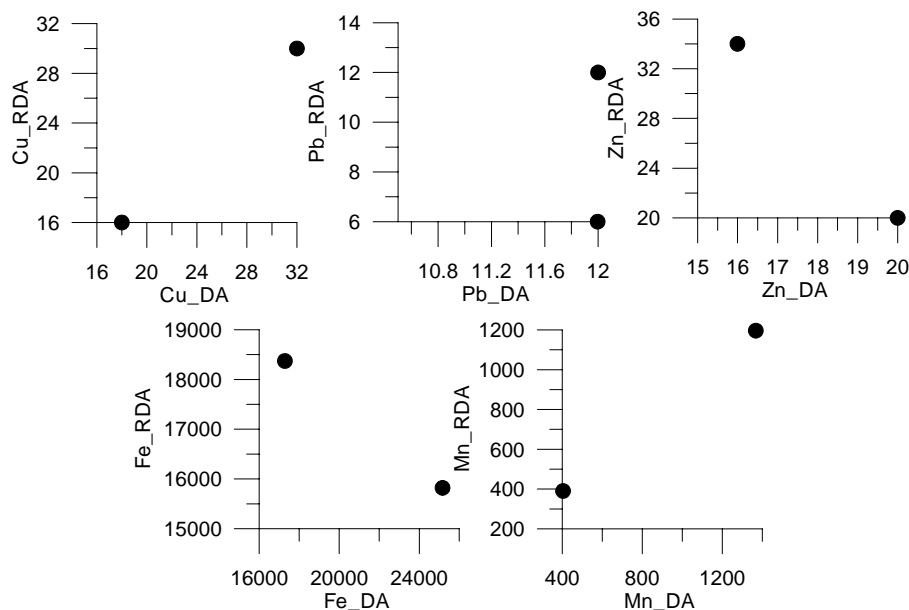


Fig. 4.7.3.10. - Representação dos diagramas dos resultados das amostras de duplicado de campo versus réplica de duplicado de campo para as análises obtidas das extracções com reagente TAMM em UV (mg kg⁻¹)

No caso das réplicas feitas nas amostras das quais se extrairam os elementos através de reagente TAMM em UV, foram feitas sobre os duplicados, tendo para este efeito sido apenas analisadas duas amostras, os resultados podem ser observados na Fig. 4.7.3.10.

No geral, no que diz respeito às réplicas os resultados são bastante aceitáveis excepto uma amostra de Cu quando extraído por AcNH_4 amostra esta retirada do conjunto não sendo considerada para a interpretação, por ter uma ordem de grandeza diferente da original, a razão possível para ocorrer essa diferença poderá ser a homogeneização menos eficiente desta amostra 115A possibilitando que uma das subamostras contivesse uma partícula mais rica em Cu, facto não muito invulgar numa área cuja exploração mineira é de Cu.

Quanto aos duplicados de campo os resultados foram menos bons, pois foi feita apenas uma colheita regular e uma colheita de amostra duplicada da regular, este facto aumenta a variabilidade dos resultados e, sendo agravado por um número reduzido de amostras. A não utilização de técnicas de amostragem que minimizam o efeito local na 2ª Campanha deveu-se ao facto de se tentar dentro do possível seguir as metodologias de colheita efectuadas na 1ª Campanha. O objectivo da 2ª Campanha foi em primeiro lugar a observação de uma imagem geoquímica posterior à existência da Mina de Neves Corvo, aparentemente nos mesmos locais da 1ª Campanha.

4.7.4 Qualidade dos dados das análises totais das plantas, raiz e folha, no padrão CT3

Foram escolhidas para análise e cálculo um conjunto de 19 estevas das quais foi analisada a raiz e as folhas. Nesta verificação do controlo de qualidade foram utilizados apenas os resultados obtidos para o padrão como se pode observar no Quadro 4.7.4.1.

Quadro 4.7.4.1. – Estatísticos de controle das duas determinações do padrão CT3 (mg kg⁻¹)

n°	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe
1	5,5	70400	59	< 4	1080	5	22	16800	23.2	46	13	278	67	43100
2	5,6	68500	56	< 4	1055	4	20	15900	22.2	48	13	270	66	42900
S	0,07	1343.5	2,121		17,68	0,707	1,41	636,396	0,707	1,414	0	5,657	0,707	141,42
X	5,55	69450	57,5		1067,5	4,5	21	16350	22,7	47	13	274	66,5	43000
μ	6,2	76000	54	<4	1010	4	20	16300	20,8	42	14	256	67	41600
Pr%	10,48	8,6184	6,481		5,693	12,5	5	0,307	9,135	11,91	7,143	7,031	0,746	3,3654
Ra%	0,090	2599	7,826		29,27	11,11	9,52	2477,06	2,203	4,255	7,143	7,032	0,746	3,3654
N°	Hf	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	Sb
1	< 1	21100	29	33	9500	1024	26,4	19930	17,8	39	1040	38	74	22
2	< 1	20500	31	35	9200	999	25,9	19430	17,8	37	1030	38	71	23
S	0	424,26	1,414	1,414	212,13	17,68	0,354	353,55	0	1,414	7,071	0	2,121	0,7071
X	1	20800	30	34	9350	1011,5	26,2	19680	17,8	38	1035	38	72,5	22,5
μ		19600	26	30	10000	968	25	18500	16	40	1100	41	82	18
Pr%		6,122	15,39	13,33	6,5	4,494	4,6	6,378	11,25	5	5,909	7,317	11,59	25
Ra%		6,1224	6,667	5,882	481,3	30,9	0,48	635,16	0	5,263	4,831	0	6,207	2,2222
	N°	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr	
	1	11	21,9	252	< 0.5	26	4030	24	138	25	14,2	178	47,3	
	2	10	21,9	246	< 0,5	25	3900	24	134	26	14,1	177	46,1	
	S	0,707	0	4,243	0	0,707	91,92	0	2,8284	0,707	0,071	0,7071	0,8485	
	X	10,5	21,9	249		25,5	3965	24	136	25,5	14,15	177,5	46,7	
	μ	8,7	20	244		27	3900	22	135	27	14	165	46	
	Pr%	20,69	9,5	2,049		5,556	1,667	9,09	0,7407	5,556	1,071	7,576	1,5217	
	Ra%	4,7619	0	7,229		1,961	213,1	0	5,8824	1,961	0,035	0,2817	1,5418	

Verifica-se que todos os elementos, excepto Au e Ta, têm os valores dentro do intervalo $X \pm s$. Utilizando as equações (1) e (2) apresentadas no início do capítulo, foi calculado o rigor analítico devido ao padrão CT3 e a reprodutibilidade analítica relativa ao mesmo padrão na análise simultânea deste padrão com as amostras das plantas.

Os elementos que apresentam maior rigor analítico, ou seja, $R_r < 5\%$ são: Bi, Ca, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Sr, Ti, V e Zr; $5\% < R_r < 10\%$: Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, K, Mg, Na, P,

Pb, Sn, Th, U, W e Zn. Os elementos com $R_r > 10\%$ são: Ag, Be, Ce, La, Li, Nb, Rb, Sb e Sc. O valor de R_r não foi determinado para os elementos Au, Hf e Ta.

A reprodutibilidade do padrão CT3 é maior para os elementos Ag, Cd, Ce, Cu, Fe, Mo, Nb, P, Pb, Sb, Sc, Sn, Th, U, W, Y, Zn e Zr. Esta, é um pouco mais baixa para os elementos As, Ba, Be, Bi, Co, Cr, K, La, Li, Mn, Ni, Rb, Sr e V. Os elementos que apresentam reprodutibilidade ainda mais baixa são: Al, Ca, Mg, Na e Ti.

4.7.5 Qualidade dos dados das análises nos sedimentos no padrão CT3 analisado simultaneamente e nas amostras

Do conjunto de 57 amostras de sedimentos colhidas em 1998 foram amostrados 4 duplicados de campo. Deste conjunto contou-se ainda com duas leituras repetidas, fornecidas pelo laboratório, das amostras analisadas, e, além destes, duas medições do padrão CT3.

Quadro 4.7.5.1. – Estatísticos de controle das duas determinações do padrão CT3 (mg kg^{-1})

nº	Ag	Al	As	Au	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cu	Fe
1	5,8	71600	61	< 4	1068	5	24	16000	19,5	45	11	261	61	43000
2	5,7	70700	60	< 4	1087	5	23	15800	24	49	10	259	63	42800
S	0,071	636,4	0,71		13,44	0	0,707	141,421	3,182	2,828	0,707	1,4142	1,4142	141,42
X	5,75	71150	60,5		1077,5	5	23,5	15900	21,75	47	10,5	260	62	42900
μ	6,2	76000	54	<4	1010	4	20	16300	20,8	42	14	256	67	41600
Rr%	7,258	6,382	12,04		6,6832	25	17,5	2,454	4,567	11,91	25	1,5625	7,4627	3,125
Ra%	1,23	0,894	1,169		1,2469	0	3,009	0,88944	14,63	6,018	6,734	0,5439	2,281	0,3297
Nº	Hf	K	La	Li	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Ni	P	Pb	Rb	

4. MATERIAIS E MÉTODOS

1	1	17900	28	34	9500	966	27,7	18000	18,2	38	940	43	74
2	1	17800	27	34	9300	958	26,6	17690	17,7	38	970	41	73
S	0	70,71	0,707	0	141,42	5,66	0,778	219,2	0,354	0	21,21	1,4142	0,7071
X	1	17850	27,5	34	9400	962	27,15	1785	17,95	38	955	42	73,5
μ		19600	26	30	10000	968	25	18500	16	40	1100	41	82
Rr%		8,929	5,769	13,33	6	0,62	8,6	3,5405	12,19	5	13,18	2,439	10,366
Ra%		0,396	2,571	0	1,5045	0,59	2,865	1,2284	1,97	0	2,221	3,3672	0,9621
Nº	Sb	Sc	Sn	Sr	Ta	Th	Ti	U	V	W	Y	Zn	Zr
1	21	12	19,8	235	< 0,5	27	3830	24	136	27	12,2	186	46,4
2	21	11	19,6	235	< 0,5	27	3810	23	133	26	12,9	185	48
S	0	0,707	0,141	0	0	0	14,142	0,707	2,121	0,707	0,495	0,71	1,131
X	21	11,5	19,7	235		27	3820	23,5	134,5	26,5	12,55	185,5	47,2
μ	18	8,7	20	244		27	3900	22	135	27	14	165	46
Rr%	16,67	32,18	1,5	3,689		0	2,0513	6,818	0,370	1,852	10,36	12,42	2,609
Ra%	0	6,149	0,718	0		0	0,3702	3,009	1,577	2,668	3,944	0,381	2,397

Utilizando as equações (1) e (2) atrás apresentadas foi calculado o rigor analítico devido ao padrão CT3 e a reprodutibilidade analítica relativa ao mesmo padrão na análise simultânea deste padrão com as amostras de sedimentos.

Os elementos que apresentam maior rigor analítico, ou seja, $R_r < 5\%$ são: Ca, Cd, Cr, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Sr, Th, Ti, V, W e Zr; $5\% < R_r < 10\%$: Ag, Al, Ba, Cu, K, La, Mo e U. Os elementos com $R_r > 10\%$ As, Be, Bi, Ce, Co, Li, Nb, P, Rb, Sc, Y e Zn. O valor de R_r não foi determinado para Au, Be, Hf e Ta.

Verifica-se ainda no Quadro 5.7.5.1 que os elementos Cd, Pb, Th, V e W se encontram no intervalo $X \pm s$. Os elementos Ce, La, Mn, Mo e Zr encontram-se no intervalo $X \pm 2s$. Os elementos Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cr, Cu, Fe, Li, Nb, Sb, Sc, U e Zn encontram-se fora destes dois intervalos.

Os valores de reprodutibilidade analítica para o padrão CT3 são representados no Quadro 4.7.5.1. que mostram que: os elementos com percentagens mais baixas são os que apresentam mais alta reprodutibilidade analítica e são inferiores a 5% correspondendo aos elementos Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Th, U, W, Y e Zr, Sr, Ti, V, Zn e Zr. Os elementos com reprodutibilidades analíticas superiores a 5% são Cd, Ce, Co e Sc. O valor de R_a não foi determinado para Au, Hf e Ta.

No caso dos sedimentos e, para um universo de 57 amostras foram feitos quatro duplicados de campo o que significa que não é possível fazer grandes extrapolações acerca

da qualidade das amostras do conjunto dos dados. Faz-se então apenas os diagramas de correlação entre os resultados obtidos da análise das amostras original com os duplicados.

O uso da análise de variância (ANOVA) é uma metodologia muito utilizada em áreas mineiras devido à grande amplitude de valores entre os locais que drenam as minas e os locais que não têm influência das mesmas. Assim, nestes ambientes extremos geram-se por vezes erros de análise (BRANDVOLD *et al.*, 1998). No entanto, não foi possível usar a análise de variância (ANOVA) neste caso, por terem sido feitos apenas quatro duplicados de campo e duas leituras repetidas dos resultados das amostras pelo instrumento de análise, permitindo apenas a representação gráfica, logarítmica da distribuição dos elementos versus o seu duplicado como está representado na Figura 4.7.5.1.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

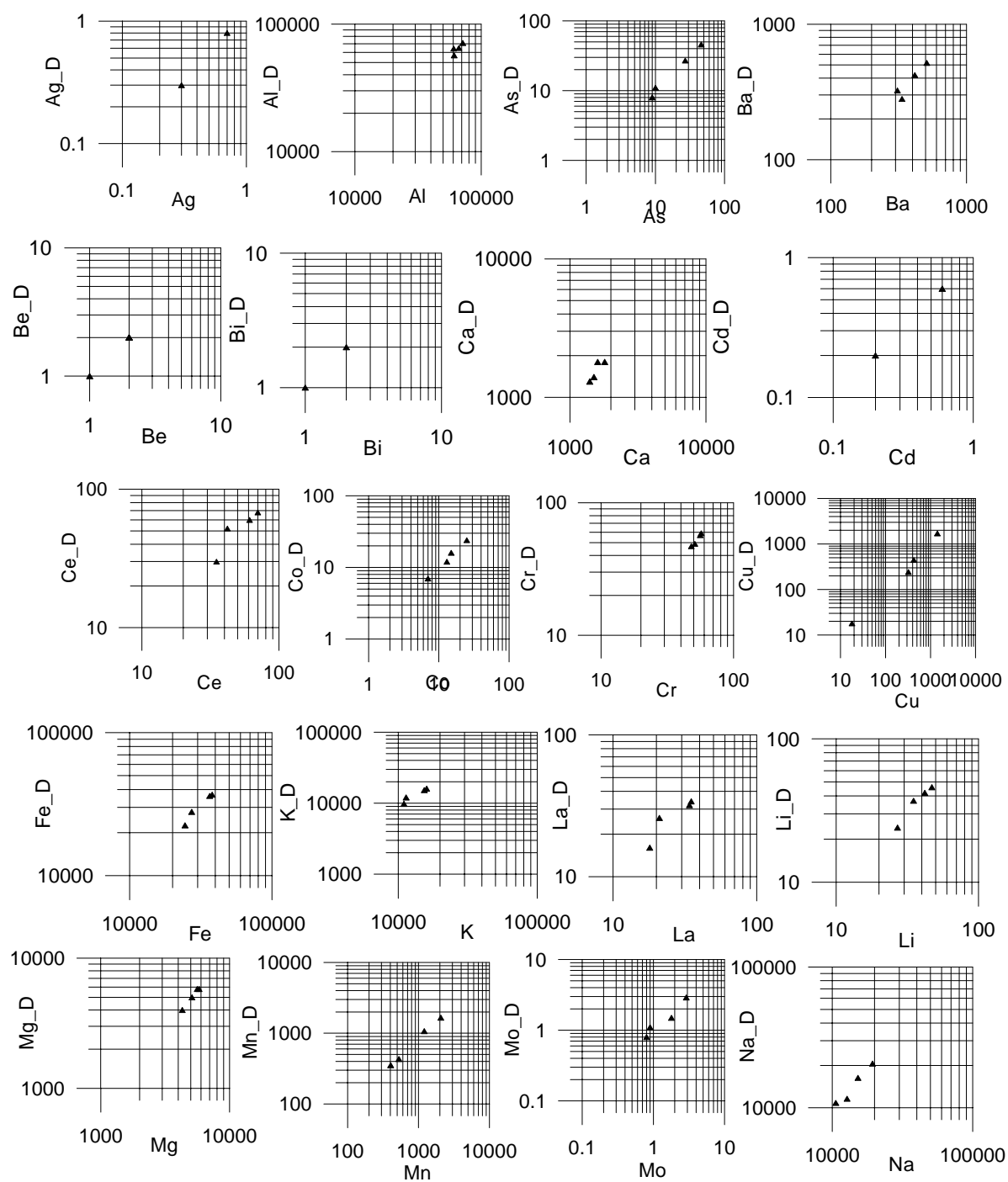


Fig. 4.7.5.1. - Representação dos diagramas amostra original versus duplicado de campo (mg kg^{-1})

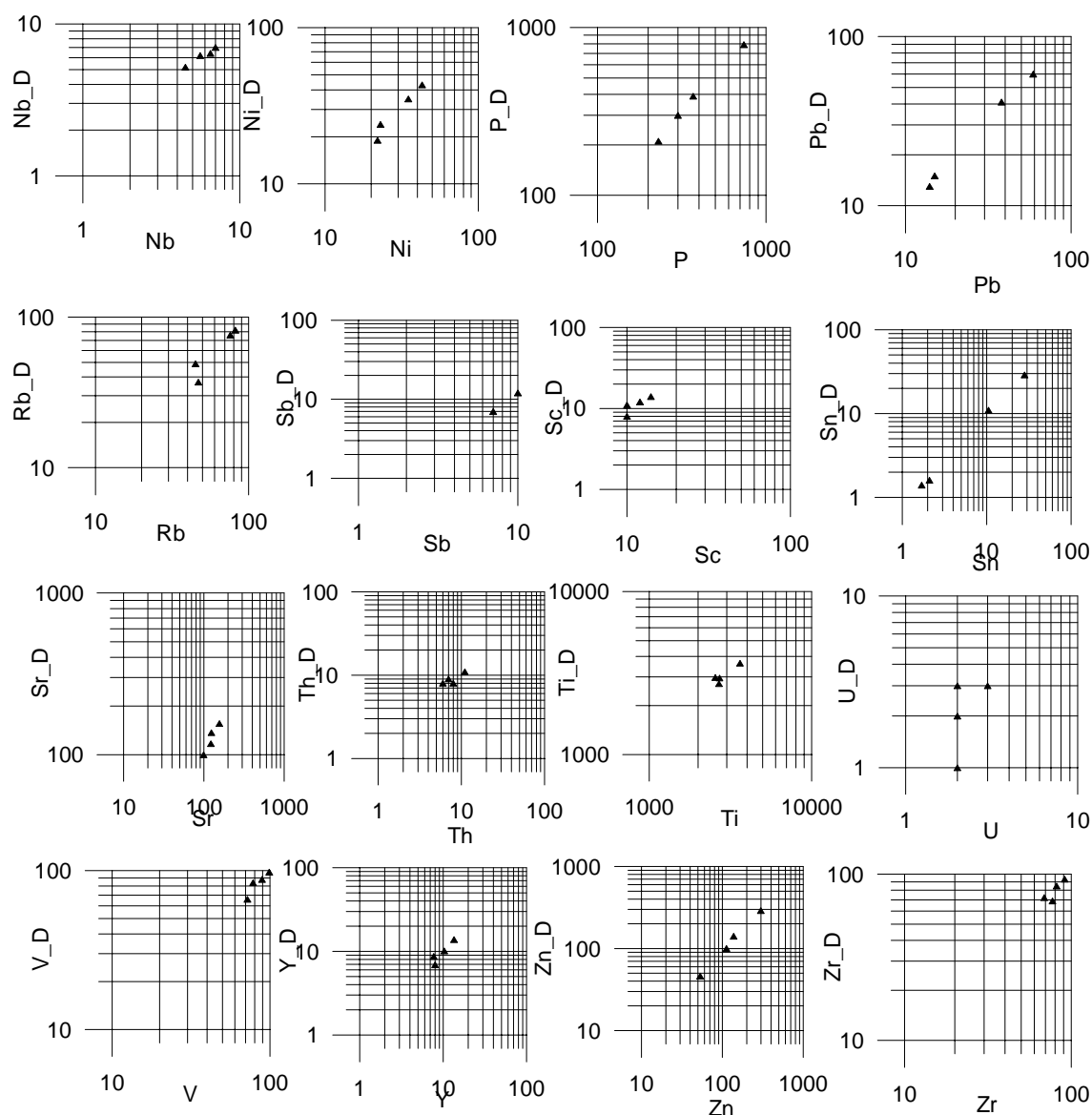


Fig. 4.7.5.1. – (continuação)

Os gráficos de dispersão (Figura 4.7.5.1.) amostra original/duplicado mostram que os elementos Ag, Be, Bi, Cd e U não apresentam boa reprodutibilidade. Os elementos Au, Hf, Ta e W não foram representados por terem um número muito elevado de valores abaixo do limite de detecção e não terem neste caso representatividade gráfica. O resto dos elementos apresentam no geral, boa reprodutibilidade.

4.8. TRATAMENTO DOS DADOS

4.8.1. Análises totais dos solos colhidos na 1ª e 2ª Campanhas

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Após o cálculo do controle de qualidade dos dados resultantes das análises totais das amostras dos solos colhidos tanto na 1ª como na 2ª Campanha e, utilizando os resultados com as reservas daí resultantes, procedeu-se ao cálculo da estatística univariada no sentido de determinar o comportamento dos elementos e das suas populações. Calcularam-se os estatísticos sumários tais como: medidas de tendência central (média aritmética e geométrica, mediana e sempre que possível moda), medidas de dispersão (variância e desvio padrão). Para completar o estudo do comportamento das populações dos elementos nos solos e, atendendo ao significativo número de indivíduos, testou-se a normalidade Kolmogorov-Smirnov (DAVIS, 1986; REIS *et al.*, 1999). Este teste determina a diferença máxima entre a curva cumulativa teórica e a curva obtida pelos dados reais. Neste caso, o cálculo foi feito sobre os dados não normalizados (sem procedimento de Lillieford), ou seja, assumindo conhecida a média e a variância.

Procedeu-se de seguida à cartografia dos elementos para representar geograficamente o seu comportamento, assim, projectaram-se as classes dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95%, 95-99%. A cartografia dos elementos nos solos colhidos tanto na 1ª como na 2ª Campanhas será feita usando os mesmos percentis, e destes, escolhendo a campanha cujos teores correspondentes aos percentis forem mais elevados.

Assim, estudou-se o comportamento entre pares de elementos através do cálculo da matriz de correlação para um nível de significância de 95%, sendo apresentados os valores de coeficiente de correlação superiores a 0,5 ou inferiores a -0,5 em quadro.

Seguiu-se então o estudo através da Análise em Componentes Principais (ACP) que é um método de análise factorial descritivo e quantitativo que simplifica informação de grupos de muitas variáveis a um número reduzido de variáveis transformadas sem para isso perder informação.

Parte-se de um quadro inicial de dados em bruto, uma matriz Q de dimensões $n \times p$ (n linhas por p colunas) da qual se extrai após intersecção da linha i com a coluna j um atributo qualitativo $K(i,j)$ que relaciona a linha i com a coluna j . Neste caso, trata-se da medição de características de variáveis j nos indivíduos i . Este estudo através de ACP é feito no universo do espaço das variáveis R^n . Estes métodos descritivos têm por objectivo generalizar a curva de regressão e procurar no espaço multidimensional a curva óptima para minimizar a perda de informação. Define-se então por a Nuvem de Pontos e Centro de

Gravidade da nuvem a Inércia. Com esta, determina-se a distância entre os indivíduos e o Centro de Gravidade e, entre estes e eles próprios (diagonal principal da matriz de correlação). Procura-se então encontrar a recta de maior alongamento. A distância euclideana de maior alongamento determina o 1º factor e vai minimizar a perda de Inércia. O vector ou recta óptima é chamado vector próprio e os valores das propriedades nesse eixo são os valores próprios.

A representação gráfica de uma análise deste tipo é feita numa circunferência de raio unitário ao qual se dá o nome de círculo de correlação e que se centra na origem dos eixos do plano factorial. Quanto mais próximas do círculo as variáveis estiverem mais bem correlacionadas estão no plano, quanto mais próximas estiverem entre si mais bem correlacionadas estão entre si, quanto mais próximas estiverem com um dado eixo mais bem correlacionadas estão com este. Quanto mais próximas estiverem da origem menos correlacionadas estão com o plano e são inconclusivas (PEREIRA & SOUSA, 1991).

Procedeu-se ainda à Análise Factorial de Correspondências (AFC), esta análise factorial tem princípios um pouco semelhantes aos que definem a ACP. No entanto, a AFC permite classificar uma variável por classes de indivíduos, sendo esta uma das razões pelas quais foi utilizada neste estudo. A ACP é um método de análise factorial unicamente quantitativo, enquanto que a AFC é um método que além de quantitativo é também qualitativo. Esta propriedade é uma vantagem deste método, visto que, é assim possível adicionar litologia em cada local de amostra e, esta variável ser projectada com o devido “peso” no espaço factorial em análise. Outra vantagem da AFC deriva do facto da distância utilizada neste método ser uma distância de χ^2 que permite a atenuação dos teores dos elementos maiores relativamente aos teores menores.

A AFC permite ainda, mediante o tratamento de uma matriz simétrica projectar no mesmo espaço indivíduos e propriedades através do Princípio Baricêntrico. Este permite a projecção em simultâneo dos indivíduos e das propriedades, por exemplo, a projecção de um indivíduo é o centro de gravidade das projecções de todas as propriedades, e a projecção de uma propriedade está no centro de gravidade das projecções dos indivíduos. Isto permite que numa projecção um indivíduo esteja rodeado das variáveis que se lhe associam e vice versa.

As contribuições são outra ferramenta de interpretação que pode ser utilizada em AFC. A contribuição absoluta representa a explicação da contribuição de um elemento

4. MATERIAIS E MÉTODOS

para a formação de um eixo. A contribuição relativa permite explicar a contribuição de um eixo para o elemento i e j (PEREIRA & SOUSA, 1991).

Outra metodologia utilizada no tratamento dos dados foi a Classificação Ascendente Hierárquica (CAH) que consiste em criar grupos de indivíduos semelhantes a partir das propriedades e, com uma dada distância, correlacionadas entre si. Os dados da matriz de entrada da CAH corresponderam ao “quadro de saída” matriz resultante do cálculo factorial AFC. Como os dados de entrada nesta classificação foram ortogonalizados pelo cálculo de AFC foi possível usar uma distância euclideana entre os pares dos indivíduos. Estes foram classificados em modo Q. A definição do teor de corte teve como critério, não ser inferior a 0,25, por de acordo com a observação dos dendogramas este corresponder à correlação limite, a partir do qual não se consegue interpretar as características dos grupos. E, a partir daí tentou-se o teor de corte que não seleccionasse um grande número de grupos, de difícil interpretação.

Para os solos colhidos na 1ª Campanha a interpretação foi feita mediante os cálculos referidos até aqui. No caso dos solos colhidos na 2ª Campanha por apresentarem, por razões óbvias, maior importância foi ainda feita análise discriminante no sentido de determinar grupos previamente isolados com características distintas que pudessem ser separados por eixos discriminantes e por funções discriminantes que, com a entrada de novos dados os pudessem classificar de acordo com os grupos já existentes. Esta análise é executada através da combinação linear das variáveis independentes utilizadas. Cada combinação linear constitui uma função discriminante (REIS, 2001).

Foi ainda feito um exercício com recurso à regressão passo a passo (“stepwise regression”) executado a partir do programa STATISTICA 4.0. O objectivo foi de tentar separar anomalias naturais de anomalias resultantes da actividade mineira. Assim, foi utilizado um conjunto de amostras da 1ª Campanha escolhidas numa área onde não eram conhecidas explorações mineiras e, por terem um número razoável de amostras de solos desenvolvidos sobre o CVS e o Flysch. Foram designadas variáveis independentes a litologia, teores totais em Fe, Mn, Ca e Al. Foi designada variável dependente o Cu.

Estas amostras são utilizadas para o cálculo através da equação linear de regressão:

$$Me = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n$$

Onde: Me é o teor da variável dependente neste caso o Cu; a_0 é uma constante, $a_1 \dots a_n$ são os coeficientes relacionados com as variáveis independentes acima referidas. Como o Al

no conjunto das variáveis independentes não introduzia uma contribuição significativa para a equação foi excluído. A escolha das variáveis independentes para a equação é determinada por uma tolerância mínima, um F de entrada e F de saída, que determinam a significância das variáveis independentes.

A equação entrou então com a litologia, Fe, Mn, e por último já com uma variância menos significativa o Ca.

4.8.2. Análises parciais dos solos colhidos na 2ª Campanha

Foram feitos alguns ensaios e projecções no sentido de verificar se existia excesso de resultado de uma determinada extracção relativamente à extracção total, ou se, por outro lado, existiria ou não resíduo (diferença entre a extracção mais agressiva e o total).

Uma vez que na extracção dos elementos por peróxido de hidrogénio foi utilizado também AcNH_4 (solução de extracção da fracção de troca), o teor do elemento obtido por este extractante teria que ser subtraído ao primeiro, para evitar que nesta extracção fosse contabilizado duas vezes. Para tal, procedeu-se à seguinte operação:

Calculou-se um factor de correcção de tempo de exposição/quantidade/molaridade de AcNH_4 da amostra quando extraída por AcNH_4 e por peróxido de hidrogénio que foi respectivamente de, 6 horas/20 ml/1M e de 1 hora/10 ml/ 1M. Este factor foi subtraído ao valor de cada elemento obtido para a extracção por peróxido de hidrogénio, ou seja, 8,33% do AcNH_4 total.

Calculou-se ainda o Fe cristalino, sabendo que a extracção de TAMM + UV extrai o Fe livre total (Fe cristalino + Fe não cristalino), ou seja, o Fe que não se encontra na estrutura dos silicatos e que por isso faz parte da estrutura dos óxidos e hidróxidos presentes no solo, e que, o Fe não cristalino é extraído pelo reagente TAMM foi possível determinar o Fe cristalino subtraíndo os valores de TAMM+UV dos valores de TAMM.

Assim sendo, obtiveram-se resultados bastante aceitáveis para as amostras escolhidas (11A, 42A, 48A, 77A, 79A, 82A, 83A, 87A, 111A, 113A, 114A, 143A, 146A, 174A, 175A, 176A, 187A e 190A) excepto para a amostra 146A que apresenta um pH 4,05 e que aparenta ter um comportamento distinto das outras amostras.

Foram determinados os teores dos elementos Cu, Pb, Zn, Fe e Mn para as extracções de: AcNH_4 tal qual; Peróxido de Hidrogénio (H_2O_2) = H_2O_2 - 8,33% AcNH_4 ;

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Cloridrato de Hidroxilamina, tal qual; Fe cristalino = TMM(UV)-TMM; Fe não cristalino = TMM; Fe livre total = TMM(UV).

Após os cálculos anteriormente descritos os dados puderam ser tratados do ponto de vista estatístico. Foram então seguidos todos os passos anteriormente descritos para os valores totais dos elementos químicos dos solos, isto é, tratamento dos dados por ACP, AFC e CAH.

4.8.3. Plantas:folhas e raiz

Para um conjunto de 19 amostras de solos (análise química total e dados da extracção por acetato de amónio), e também amostras de folhas e raízes das estevas (extracção química total) de plantas colhidas nos mesmos locais, todos para os elementos Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e também o valor de pH para tentar definir grupos destas variáveis e a explicação para os mesmos. Foi então feito o cálculo estatístico de acordo com o que foi descrito para os solos: estatísticos básicos para definir diferenças directas entre os meios amostrados, e análise bi e multivariada para definir grupos de variáveis que se pudessem associar a uma característica. Foi ainda determinado para cada elemento sujeito a análise parcial o factor de enriquecimento do elemento na planta baseado em PRATAS (1996), LEE *et al.*, 1998 e NAGARAJU *et al.*, 2002. A designação adoptada para este trabalho foi a mesma utilizada pelos autores atrás referidos, ou seja, Coeficiente de Absorção Biológica (CAB) embora tenha sido adaptado daquele que foi determinado por PRATAS (1996). Este autor usou a fórmula:

$$CAB = \text{teor na raiz} / \text{teor no solo (análise total)} \text{ ou, } CAB = \text{teor na folha} / \text{teor no solo (análise total)}.$$

Neste trabalho foi utilizada a concentração total da planta (raiz+folha) e, relativamente ao solo foram utilizados os valores da fracção de troca (extracção com acetato de amónio). Como exercício, sempre que se verificou mais elevada correlação de um elemento na planta relativamente a outra fracção parcial esta foi também calculada, foi o caso da extracção dos elementos na matéria orgânica. Assim a fórmula utilizada foi:

$$CAB = (F+R)/S \text{ (FT)} \text{ e } CAB = (F+R) / S \text{ (MO)} \text{ sendo,}$$

F-folha; R-raiz; S-solo; FT-fracção de troca; MO – fracção do elemento na matéria orgânica.

4.8.4. Sedimentos

Para um conjunto de 57 sedimentos de corrente colhidos nas proximidades de Neves Corvo, Brancanes e Lombador foram determinados os parâmetros estatísticos uni, bi e multivariados descritos e utilizados para os anteriores meios amostrais.

No sentido de determinar a origem dos elementos acumulados nos sedimentos de linha de água, utilizaram-se várias metodologias para escolher a que melhor se adaptava ao caso presente. Assim, e tendo como comparação, estudos efectuados em sedimentos estuarinos e costeiros tenta-se determinar a sua aplicabilidade ao caso presente.

- Determina-se uma medida quantitativa da contaminação progressiva dos sedimentos aquáticos designada por *Índice de Geoacumulação* (MÜLLER, 1979 in FERREIRA *et al.*, 2001) definida por:

$$I_{geo} = \log_2 [C_n / 1,5 \times B_n]$$

Onde: C_n = teor do elemento na fracção fina dos sedimentos

B_n = valor geoquímico de fundo em sedimentos argilosos fósseis (valor médio em Argilitos); o factor 1,5 entende-se como prevenção das alterações litológicas nos valores de fundo. Estes índices podem ser representados em sete graus.

-Cálculo do *Factor de Enriquecimento*, assim designado por representar o enriquecimento num determinado elemento relativamente ao fundo geoquímico regional, sempre que este é superior a um. A utilização do alumínio para normalizar os outros elementos tem a ver com o facto de ser um dos elementos normalmente associados a factores de alteração natural dos materiais geológicos e com menor capacidade de mobilização, para valores de pH mais frequentes na crosta de meteorização, estando por isso presente abundantemente na fracção fina dos sedimentos.

$$FE = [(metal/Al)_{amostras} / (metal/Al)_{fundo}]$$

Foi decidido utilizar como valores anómalos aqueles cuja relação metal/(elemento de normalização) se encontrassem acima de 1 e de 2 desvios padrões.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

5.1 CLASSIFICAÇÃO DOS SOLOS

Os solos da área mineira de Neves Corvo foram classificados do ponto de vista pedológico como pertencentes à Ordem de Solos Incipientes que se caracterizam por serem solos não evoluídos, sem horizontes genéticos claramente diferenciados praticamente reduzidos ao material originário e o seu conteúdo em matéria orgânica ser muito reduzido. Estes solos são ainda caracterizados por terem espessura reduzida e por serem essencialmente compostos por fragmentos mais ou menos grosseiros de material originário. Nestes solos o horizonte superficial é normalmente Cp e em alguns casos Ap. Dentro da hierarquia da classificação pedológica estes solos são ainda das Sub-Ordens: Litossolos (solos esqueléticos) de Xistos ou Grauvaques que ocupam a maior parte da área de estudo, e Aluvissolos Modernos de Textura Ligeira a Mediana envolventes da Ribeira de Oeiras. Ocorrem ainda na área em estudo solos da Ordem de Solos Argiluvitados Pouco Insaturados da Sub-Ordem de Solos Mediterrâneos Pardos de Xistos e Grauvaques, que se caracterizam por serem solos de cores pardacentas nos horizontes A e B e que se desenvolvem em climas com características mediterrâneas, e ainda por o horizonte B ser um horizonte árgico, ou seja, um horizonte de acumulação de argila (CARVALHO CARDOSO, 1965).

Na Figura 5.1.1 estão representadas as manchas correspondentes aos tipos de solos que se podem encontrar na área de estudo com descrição da legenda correspondente à escala 1/25 000 e de acordo com a classificação portuguesa (CARTA DE SOLOS DE PORTUGAL, 1964).

Segundo a classificação da FAO-UNESCO (1988) os solos da área de estudo são classificados como sendo Leptossolos Líticos.

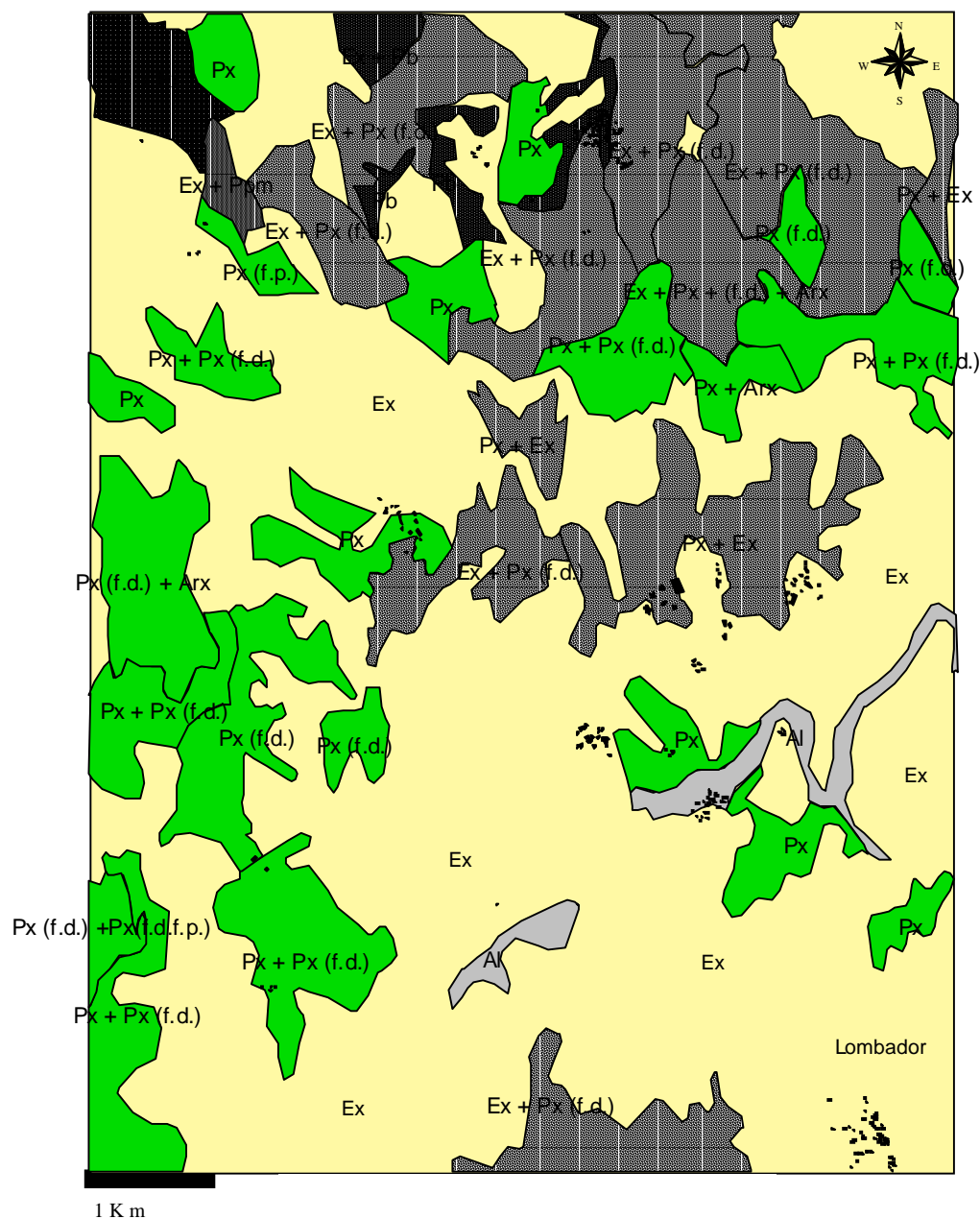


Fig. 5.1.1.- Classificação dos solos na área de Neves Corvo adaptada da Carta 1:25 000 da Secretaria Regional da Agricultura (CARTA DE SOLOS DE PORTUGAL, 1964)

Para melhor compreensão da legenda referente aos tipos de solos que existem na área de estudo segue-se a descrição de cada uma das unidades ali presentes:

Al- Aluviosolos de textura ligeira e mediana, representando maioritariamente texturas arenosas, arenosas-francas e francas.

Ex- Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques;

Ep + Ex – Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de pórfiros e xistos e grauvaques;

Ep + Ppm - Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de pórfiros e Para-Solos Hidromórficos de rochas microfíricas (pórfiros);

Ex + Pb - Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques e Solos Hidromórficos sem horizonte eluvial Para – Solos Argiluvitados Pouco Insaturados de xistos ou grauvaques ou materiais de ambos;

Ex + Px (f.d.)- Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques e Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques, (fase delgada);

Ex + Px (f.d.) + Arx- Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques e Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase delgada) e afloramentos de xistos e grauvaques;

Px + Ex - Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques e Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques;

Pb- Solos Hidromórficos sem horizonte eluvial Para - Solos Argiluvitados Pouco Insaturados de xistos ou grauvaques ou materiais de ambos;

Px - Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques;

Px (f.p.)- Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase pedregosa);

Px (f.d.) - Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase delgada);

Px + Px (f.d.) - Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase delgada);

Px + Arx- Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques e afloramentos de xistos e grauvaques;

Px (f.d.)+ Arx- Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase delgada) e afloramentos de xistos e grauvaques;

Px (f.d.) + Px (f.d.f.p.)- Solos Mediterrâneos Pardos de Materiais Não Calcários Normais de xistos e grauvaques (fase delgada e fase delgada e pedregosa).

5.2 pH DOS SOLOS

Os solos da área em estudo são predominantemente ácidos, tendo 60,6% das amostras valor de pH inferior a 6 e 39,4% das amostras valor superior a 6. Os valores abaixo de 5 encontram-se junto à Ribeira de Oeiras a sul das infraestruturas mineiras, e ainda, a NW da área junto à antiga exploração de Mn de Cerro das Guaritas e ainda a norte do Lombador.

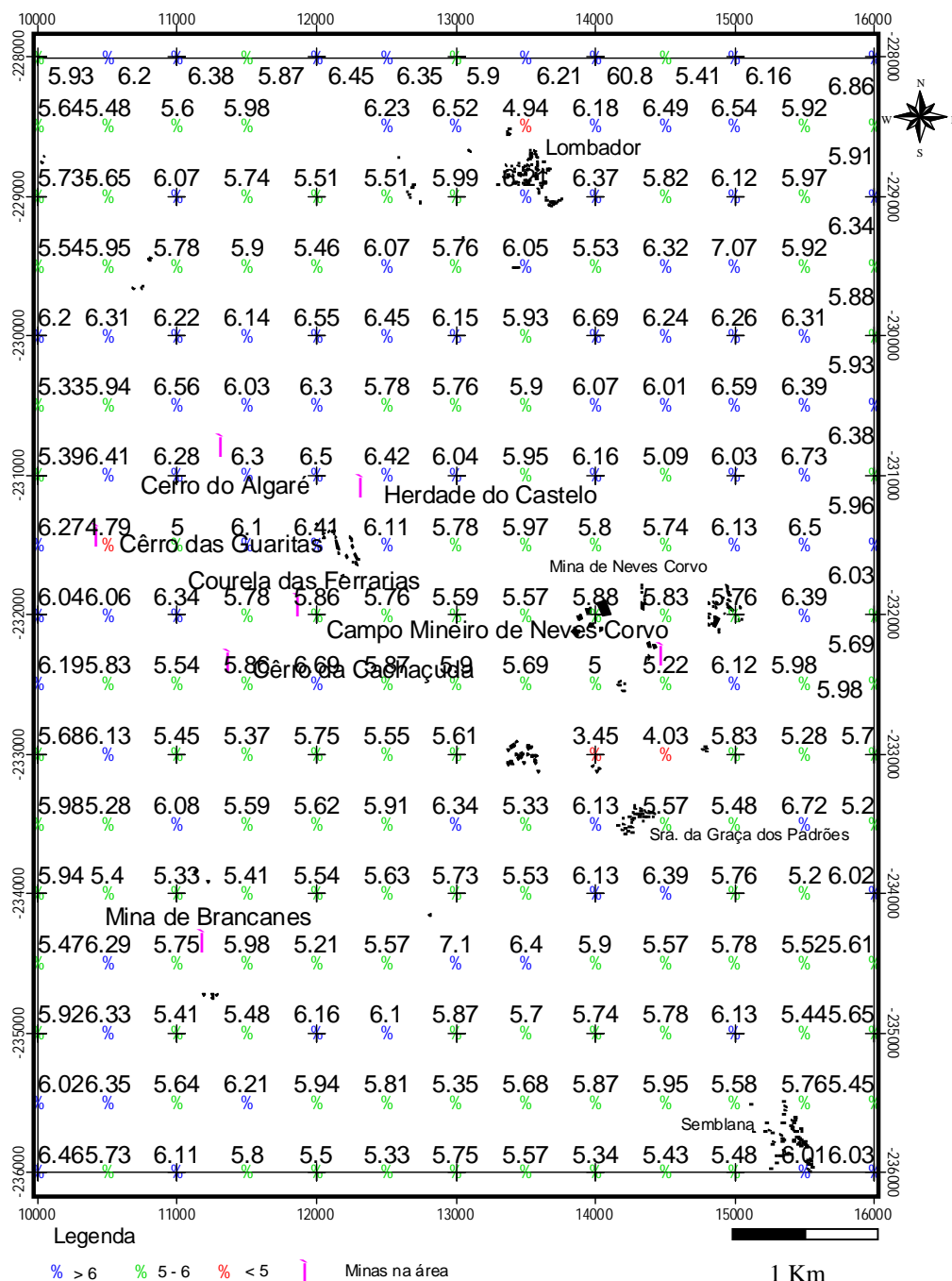


Fig. 5.2.1 – Representação espacial do valor de pH no horizonte superficial dos solos da área mineira de Neves Corvo

O valor mais baixo de pH é de 3,45 e corresponde a uma amostra a sul das infraestruturas mineiras de Neves Corvo.

O mapa da Figura 5.2.1 representa a distribuição espacial dos valores de pH no horizonte superficial dos solos da área em estudo determinado na 2ª Campanha de colheita de solos.

5.3 MINERALOGIA DAS AMOSTRAS DE SOLO

Os solos desenvolvem-se segundo dois tipos de processos fundamentais. O primeiro, diz respeito à interação dos minerais presentes nas rochas da crosta, com o meio que os envolve, nomeadamente, os mecanismos e processos de alteração desses mesmos minerais para os quais a água tem um papel fundamental. O segundo, é essencialmente de natureza biológica, as reacções bioquímicas que derivam da presença de microorganismos, plantas e animais nos solos (PÉDRO, 1997).

No presente capítulo será estudado fundamentalmente a resultante da actuação do primeiro tipo de processos que contribuem para o desenvolvimento do solo. Assim, foram identificados os minerais presentes nos solos analisados, tentando-se considerar hipóteses para explicar a sua génese, de acordo com as prováveis condições do meio que lhe deram origem.

Apresentam-se neste trabalho os resultados da análise mineralógica feita às amostras de solo da 1ª Campanha e às amostras da 2ª Campanha. Assim, na Figura 5.1.1 está representada a geologia da área, composta pelas formações que nela se encontram, cuja legenda se encontra no mapa geológico da Figura 3.1.2 do Capítulo 3, e ainda, a localização das amostras de solos que foram analisadas por DRX.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

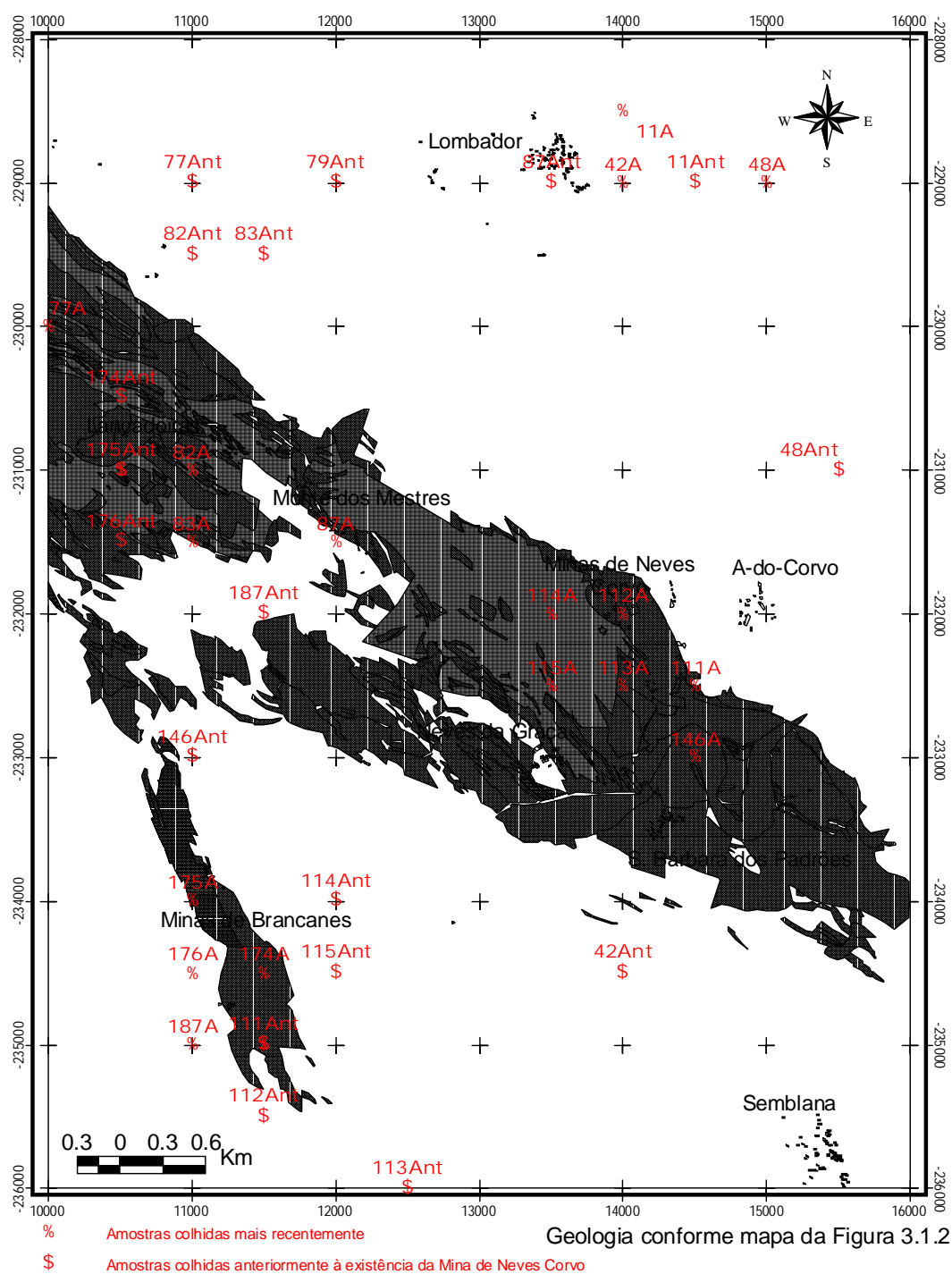


Fig. 5.3.1. – Representação das formações litológicas com a localização das amostras colhidas nas duas campanhas, onde foram feitas análises de DRX

No Quadro 5.3.1 apresentam-se as formações litológicas bem como a associação mineralógica da rocha e dos solos (fracção < 2 mm) nas duas campanhas. Numa sequência estratigráfica as formações serão enumeradas do topo para a base.

5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Quadro 5.3.1. –Descrição macroscópica/mineralogia da rocha do substrato (LECA *et al.*, 1983) e da mineralogia dos solos da 1ª Campanha e dos solos da 2ª Campanha

	Macroscopia/ Mineralogia	Mineralogia (fracção < 2 mm) DRX	
Litologia	Rocha (LECA <i>et al.</i>,1983)	Solos da 1ªCampanha	Solos da 2ª Campanha
Aluvião(A)	N.T.A.	N.T.A.	qz, filossilicatos, plagioclase, jaspe, calcite, anidrite, outros sulfatos, hematite e m-mg vestigiais
Formação de Mértola (FM)	qz pouco anguloso, feldspato (albite), micas, epídoto, py, min. argilosos negros, sericite	qz, filossilicatos, pouco feldsK, plagioclase, jaspe, anidrite, outros sulfatos, m-mg, hematite vestigial	qz, filossilicatos, pouco feldsK, plagioclase, anidrite, outros sulfatos, m-mg, hematite vestigial
Formação de Brancanes (FB)	xistos c/ matriz filitosa ligeira/ siliciosa c/ micas brancas alteradas, sericite e clorite c/ py em cubos ou disseminada, nódulos de jaspe negro,carbonatos por vezes micáceos com py	qz, filossilicatos, pouco feldsK, plagioclase, jaspe, anidrite, outros sulfatos, m-mg	qz, filossilicatos, plagioclase, feldsK, jaspe, anidrite, outros sulfatos, m-mg, py, anatase, hematite
Formação de Godinho (FG)	qz c/ sericite e clorite, elementos piroclásticos qz-feldspáticos, malaquite	N.T.A.	qz, filossilicatos, plagioclase, feldsK, jaspe, siderite, anidrite, outros sulfatos
Xistos Verdes e Violetas (XVV)	hematite, clorite, jaspes com Radiólitos	N.T.A.	N.T.A.
Formação de Grandaços (FGços)	nódulos carbonados e silicatos de Mn com alteração para pirolusite	N.T.A.	N.T.A.
Formação de Neves (FN)	carbonatos, py, sericite, clorite, nódulos silico-ferrosos nódulos fosfatados sulfatados com galena e blenda, jaspes lenticulares	qz, filossilicatos, plagioclase, feldK, anidrite, m-mg, py vestigial, hematite, outros sulfatos vestigiais	qz, filossilicatos, plagioclase, feldsK, jaspe, anidrite, m-mg, py,
R. Vulcânicas Ácidas (VA)	Qz (ext. ondulante) e feldspato (albite/oligoclase) ambos angulosos, biotite alterada, mica branca, clorite, sericite	qz, filossilicatos, plagioclase, feldsK, anidrite,jaspe, siderite, hematite,	qz, filossilicatos, plagioclase, feldsK, anidrite, jaspe, m-mg vestigial, hematite,
R. Vulcânicas básicas (VB)	lavas espilíticas e diabases: calcite, albite piroxenas e minerais opacos	N.T.A.	N.T.A.
Quartzitos de Lançadoiras (QL)	qz, óxidos de Fe, turmalina, zircão	N.T.A.	N.T.A.

py-pirite; m-mg – magnetite-maghemite; qz-quartzo; feldsK- feldspato potássico; N.T.A.- não tem análises

5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

Devido às dificuldades de reunião de informação relativamente à rocha encaixante, optou-se por uma descrição macroscópica/microscópica da rocha (LECA *et al.*, 1983) para comparação com os minerais constantes dos solos, no sentido de perceber a alteração ocorrida (Quadro 5.3.1). Verifica-se que, as amostras de solos colhidos na 1ª Campanha quando comparados com as amostras de solos colhidas na 2ª Campanha, apresentam composições mineralógicas semelhantes, de acordo com os dados disponíveis. Optou-se assim, por identificar e apresentar seguidamente, apenas os resultados referentes aos solos colhidos na 2ª Campanha.

No Quadro 5.3.2 está representado o resultado da análise mineralógica semiquantitativa feita às amostras totais (fracção < 2mm) colhidas na 2ª Campanha, a partir dos difractogramas obtidos em amostras não orientadas.

Quadro 5.3.2. – Resultados semiquantitativos da análise DRX das amostras totais dos solos colhidos na 2ª Campanha representados em %

Amostra	qz	filosil	feldsK	plagioc	jaspe	calcite	siderite	py	anatase	goet	hem	m-mg	anidr	outr. sulf
11A	55	10	1	20	4	0	1	0	2	tr	1	tr	3	3
42A	55	10	tr	22	4	tr	1	tr	tr	0	1	1	3	3
48A	58	12	tr	19	3	0	1	0	tr	tr	1	1	2	3
77A	68	15	2	6	1	tr	1	2	1	tr	1	3	2	tr
79A	73	10	3	7	1	1	tr	tr	1	tr	tr	0	2	tr
82A	61	20	2	8	0	tr	1	2	tr	0	1	3	2	tr
83A	66	17	4	9	1	0	2	tr	tr	tr	0	tr	3	tr
87A	64	15	2	9	1	0	3	0	tr	1	0	2	3	tr
111A	52	10	tr	20	5	tr	1	0	tr	0	2	tr	4	6
112A	53	12	0	18	3	0	1	0	1	1	2	1	4	4
113A	50	18	1	8	1	2	3	3	3	3	1	3	4	tr
114A	50	20	2	12	4	tr	2	tr	tr	tr	0	2	4	4
115A	60	12	tr	13	3	tr	1	tr	1	1	1	tr	4	4
146A	54	15	tr	13	3	3	2	1	1	tr	1	1	3	3
174A	53	18	2	13	1	tr	2	tr	3	tr	1	1	3	3
175A	59	20	2	7	1	tr	2	0	1	tr	tr	2	4	2
176A	65	18	1	6	0	0	3	2	tr	tr	0	2	3	tr
187A	50	16	2	18	4	0	1	tr	tr	tr	1	1	3	4
190A	54	14	tr	22	3	0	1	0	tr	0	0	tr	2	4

qz:quartzo; filosil:filossilicatos; feldsK:feldespato potássico; plagioc:plagioclase; py:pirite; goet:goethite; hem:hematite; m-mg:magnetite-maghemite; anidr:anidrite; outr. sulf:outros sulfatos

No Quadro 5.3.3 estão representados os minerais analisados em diagramas orientados nas amostras da fracção argilosa (<2 mm) dos solos.

Quadro 5.3.3.- Minerais da fracção argilosa (<2 mm) das amostras de solos colhidas na 2ª Campanha e desenvolvidos a partir das várias formações geológicas

Mineralogia da fracção argilosa dos solos recentemente colhidos		
Formações geológicas	Amostras	Minerais
Aluvião (A)	146A	qz, mica, caulinite, feldspato, magnetite, alunite, anidrite, hematite, goethite
Formação de Mértola (FM)	11A, 42A, 48A, 87A, 176A, 187A	qz, HIV, mica, caulinite, feldspato, anidrite, magnetite, alunite, hematite, goethite, vermiculite
Formação de Brancanes (FB)	111A, 112A, 113A, 174A, 190A	qz, mica, caulinite, feldspato, magnetite, alunite, anidrite, hematite, goethite
Formação de Godinho (FG)	114A, 115A, 175A,	qz, mica, caulinite, feldspato, magnetite, alunite, anidrite, hematite, goethite, HIV, anfíbolos
Xistos Verdes e Violetas (XVV)	N.T.A.	-----
Formação de Grandaços (FGços)	N.T.A.	-----
Formação de Neves (FN)	79A, 82A, 83A	qz, vermiculite vestig., mica, caulinite, clorite vestig., anidrite, feldspato, magnetite, goethite
R. Vulcânicas ácidas (VA)	77A	qz, vermiculite vestig., mica, caulinite
R. Vulcânicas básicas (VB)	N.T.A	-----
Quartzitos de Lançadoiras (QL)	N.T.A.	-----

qz:quartzo; HIV: vermiculite-hidroxi Al ou Fe; vestig.: vestigial; N.T.A. - não tem amostras

O quartzo, o feldspato potássico e a plagioclase representam mais de 70% da composição das amostras totais dos solos. Cerca de 15% dos minerais que compõem as amostras, correspondem a minerais do grupo dos filossilicatos. Os restantes 15% correspondem geralmente a óxidos e oxi-hidróxidos, um carbonato (siderite), sulfatos e um sulfureto (pirite). A calcite é praticamente inexistente, ocorrendo apenas em duas amostras na análise total do solo, não tendo sido identificada na fracção argilosa.

O quartzo, é um mineral bastante resistente à meteorização e por isso é herdado da rocha original, nas amostras da área em estudo encontra-se com concentrações superiores a 50 %. O feldspato potássico e a plagioclase, são minerais herdados, fazendo ambos parte do grupo dos feldspatos, dos quais, as concentrações em plagioclase são superiores às concentrações em feldspato potássico.

A magnetite e a maghemite são óxidos de ferro pertencentes ao grupo das espinelas, também presentes nas amostras totais dos solos da área de estudo. A magnetite é um mineral herdado da rocha a partir da qual o solo se desenvolveu.

A maghemite é um óxido de ferro presente em regiões tropicais e temperadas nomeadamente em Portugal (ABREU *et al.*, 1988; ABREU & ROBERT, 1985,1987). Por vezes é difícil distinguir os dois minerais por apresentarem distâncias de difracção muito semelhantes. No caso presente das amostras de solo da área em estudo, o mineral parece ocorrer juntamente com a magnetite, por isso se refere o par magnetite-maghemite.

Nos restantes 15% de minerais presentes nas amostras totais dos solos foi ainda identificada a pirite, que é um sulfureto herdado da rocha encaixante e presente na mineralização. A oxidação da pirite é um dos processos que ocorre quando o mineral está em contacto com o ambiente superficial oxidante. Segundo ABREU (1986) “A acção dos microorganismos é uma peça fundamental no ciclo geoquímico do ferro” sendo parte integrante desse mesmo processo. Deste modo, e de acordo com o autor citado a intervenção dos microorganismos pode conduzir a: obtenção de energia por oxidação do Fe(II); precipitação do ferro nos tecidos microbianos; redução do Fe(III). Estudos posteriores efectuados por YU *et al.* (2001) vêm reforçar as anteriores afirmações. De acordo com uma experiência efectuada pelos autores em laboratório em que ocorreu oxidação de pirite pelo cultivo de *T. ferrooxidans* (bactéria responsável pelas reacções, neste caso com a pirite) em condições aeróbicas a 32°C, indicam numa primeira fase, considerada como um período de retardamento do crescimento “lag phase” (400h) da actividade microbiana do *T. ferrooxidans*, a oxidação da maior parte no enxofre. No entanto, quando a actividade microbiana apresenta um crescimento exponencial (segunda fase) a oxidação dá-se no ferro e no enxofre sem preferência por um dos elementos, mostrando assim a importância destas bactérias na oxidação da pirite.

Foi também identificada, nas amostras totais dos solos, a siderite, um carbonato de Fe. A siderite é essencialmente um mineral herdado, e que foi formado a partir de sedimentos depositados na presença de matéria orgânica, cuja actividade biológica desenvolvida em condições anaeróbicas tem um importante papel (GAINES *et al.*, 1997).

Por fim, foi ainda identificado na amostra total dos solos um sulfato de Ca pouco hidratado, a anidrite. Esta pode ocorrer por precipitação em ambientes de bacias marginais de baixa profundidade, onde ocorre evaporação. Este mineral precipita a partir de soluções

concentradas salinas a temperaturas superiores a 42°C. Ocasionalmente integra a ganga em veios hidrotermais ou, ocorre por sublimação de produtos presentes nas fumarolas. Regra geral, o gesso é a forma de sulfato de cálcio mais comum (BLANC- VALLERON *et al.*, 1997; GAINES *et al.*, 1997), no entanto, nos solos estudados, esta forma de sulfato de Ca não está presente. Nas amostras de solo da área em estudo, a anidrite pode pois ser herdada dos sedimentos marinhos depositados na maior parte do Alentejo, aqui representados pela FM, do Grupo do Flysch. No entanto, a anidrite pode ainda surgir nestes solos como neoformação a partir de soluções aquosas muito mineralizadas com elevadas concentrações de Ca e sulfatação possíveis de ocorrer na área de estudo e ainda, às condições climáticas da região, que podem atingir temperaturas muito elevadas no verão e que favorecem essa reacção.

Os minerais presentes na fracção argilosa dos solos (Quadro 5.3.3), determinados em amostras orientadas, são geralmente: quartzo, mica, caulinite, feldspato, magnetite, goethite, alunite, hematite e anidrite. No entanto, as amostras da FN e, a amostra das rochas VA, não têm alunite ocorrendo também nestas amostras vermiculite vestigial. A amostra de solo desenvolvido nas rochas VA, além da ausência de alunite, também não contém anidrite, feldspato, magnetite e hematite. Os solos, desenvolvidos nas FM e FG contêm ainda vermiculite-hidroxi Al ou Fe (HIV) que em regra está associada a condições do meio específicas (pH entre 3 e 5 e drenagem pouco eficiente), que permitam a existência do alumínio e ou ferro sob formas catiónicas, as quais não são mobilizadas do meio em condições de drenagem deficitárias. Na FN pode ainda identificar-se alguma clorite. Os filossilicatos identificados nesta fracção, são essencialmente micas e caulinite e ainda HIV e vestígios de vermiculite.

As micas do tipo ilite são minerais 2:1 que ocorrem nos solos normalmente herdados das rochas sobre as quais se desenvolvem (FANNING *et al.*, 1989; ABREU, 1994).

A caulinite é composta por camadas 1:1, formando-se geralmente a partir da alteração dos minerais primários. A caulinite pode, por exemplo, ser formada a partir dos feldspatos, ou pode ainda ser um mineral herdado, se ocorrer em solos desenvolvidos a partir de rochas sedimentares, que a contenham na sua constituição (ABREU, 1994). Segundo DIXON (1989) as caulinites podem ocorrer em solos com valores de pH muito diferentes e, em praticamente todos os tipos de solos.

As formações litológicas nas quais os solos amostrados se desenvolveram, são de origem sedimentar e vulcano-sedimentar. Assim, a caulinite analisada nas amostras de solo da região de Neves Corvo pode ser um mineral herdado, ou pode ainda ser um produto da alteração dos também presentes feldspatos ou de outros silicatos em cuja constituição esteja presente o alumínio.

A vermiculite encontrada nestas amostras é vestigial. A vermiculite é um filossilicato do tipo 2:1. É em geral um mineral secundário resultante da alteração de minerais primários como as micas ou mesmo feldspatos, anfíbolos ou piroxenas (FANNING *et al.*, 1989; ABREU & VAIRINHO, 1990; ABREU & VAIRINHO, 1991).

Foi identificada ainda a vermiculite-hidroxi Al ou Fe (HIV). Estes minerais resultam da alteração em condições ambientais controladas dos minerais dos grupos das micas, vermiculites, esmectites, por a libertação de Al^{3+} e com a conservação da estrutura 2:1. Este catião sofre hidrólise e forma policações que vão ocupar o espaço intercamada dos minerais 2:1, no sentido de neutralizar a carga negativa das camadas e estabelecer ligação entre elas (BARNHISEL *et al.*, 1989). Estes minerais formam-se à temperatura ambiente e, normalmente a pH ácido entre 3 e 5.

Os óxidos e hidróxidos de Fe diferenciam-se entre si de acordo com a sua estrutura cristalina, sendo a unidade base da estrutura, o octaedro. O átomo de Fe é rodeado por 6 iões $O+OH$ formando um empacotamento hexagonal ou cúbico (ABREU, 1986; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989).

De entre os óxi-hidróxidos de Fe presentes e, possivelmente os mais representados nestas amostras de solo da área de Neves Corvo, contam-se: a hematite, a goethite e, o par magnetite-maghemite, este último já referido em parágrafos anteriores.

Os óxidos e oxi-hidróxidos que ocorrem com mais frequência nos solos são a goethite e a hematite, nestes minerais pode ocorrer substituição isomórfica do Fe pelo Al. No entanto, nunca pode exceder determinada proporção que é de 0-33 moles % na goethite e, 0-15 moles % na hematite (ABREU, 1986). Segundo alguns autores (ABREU, 1986; SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989) a goethite pode coexistir com a hematite ou até com formas menos estáveis como a lepidocrocite ou ferrihydrite. Segundo ABREU (1986) a coexistência da goethite e da hematite está muito condicionada pela concentração em ferro na solução inicial. No entanto, devem ser considerados outros parâmetros e ainda as outras fases sólidas que também se encontram na solução inicial.

Segundo ABREU (1986) a ocorrência destes dois minerais em conjunto ou, a ocorrência apenas da hematite, de acordo com estudos efectuados em solos do Alto e Baixo Alentejo depende essencialmente das condições de drenagem, taxa de libertação do ferro a partir dos minerais ferromagnesianos primários, e ainda, da importância das fases sólidas. Assim, por exemplo, explica o autor que, reunidas determinadas condições de: elevada taxa de libertação de ferro a partir dos minerais ferromagnesianos, condições eficientes de drenagem e, presença de fases sólidas, estar-se-ia perante condições favoráveis à formação de hematite. Outros estudos (SCHWERTMANN & TAYLOR, 1989) parecem apontar as condições climáticas como um factor muito importante para a formação da hematite e/ou goethite. Segundo estes autores a hematite teria restrições de clima, estando aparentemente, relacionada a sua formação, com baixas precipitações e elevadas temperaturas.

Além dos óxidos de Fe foi ainda identificado um óxido de Ti, a anatase. A anatase pode ocorrer como produto de alteração da esfena e ilmenite ou, ser um mineral herdado das rochas eruptivas e metamórficas (GAINES *et al.*, 1997; MILNES & FITZPATRICK, 1989).

Além dos anteriores minerais, fazem ainda parte dos 15% de minerais restantes, os sulfatos, dos quais a anidrite já referida anteriormente e que foi identificada na amostra total, e também na fracção argilosa, juntamente com a alunite.

A alunite é um sulfato de Al e K que tem origem essencialmente na alteração da pirite ou outros sulfuretos, por processos de oxidação e como fonte do enxofre (GAINES *et al.*, 1997).

Observando a composição mineralógica semiquantitativa de algumas amostras verifica-se que, a concentração mais elevada de pirite se encontra numa amostra da FB colhida a E da mina de Neves Corvo. Esta amostra designada como 113A apresenta também as concentrações mais elevadas de goethite, anatase, anidrite e o par magnetite-maghemite. A amostra 111A também pertencente à FB e colhida junto à mina de Neves Corvo contém (Quadro 5.3.2), por outro lado, as maiores percentagens de sulfatos, como aliás seria de esperar atendendo à mineralização, e provavelmente às condições de drenagem da área.

Verificou-se após observação das características dos solos aqui apresentadas que, os solos da área em estudo são maioritariamente pouco desenvolvidos, não tendo na sua

5. CARACTERIZAÇÃO DOS SOLOS

maior parte horizontes bem definidos, característica que define os Litossolos. Observou-se ainda que, estes solos são majoritariamente ácidos e que quase todos os minerais presentes na constituição dos horizontes superficiais destes solos são herdados da rocha originária.

Atendendo à importância da geologia, nomeadamente das formações litológicas da área, e a sua influência nos solos desenvolvidos a partir destas litologias, e tendo em consideração que algumas propriedades importantes dos solos não foram determinadas, foi considerada a utilização da geologia-litologia nos estudos subsequentes de comportamento dos elementos químicos.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

6.1 INTRODUÇÃO

Em capítulos anteriores foram descritos os materiais analisados neste estudo, ou seja, os solos, as estevas e os sedimentos, o ambiente onde os mesmos materiais foram amostrados e as razões da escolha destes materiais nesta região. Neste capítulo, tenta-se descrever o comportamento de alguns elementos químicos nos materiais analisados na área de estudo. Assim, foram escolhidos nove elementos para observar o seu comportamento geoquímico, são estes: Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sn e Zn.

As razões que levaram à selecção deste conjunto de elementos foram várias. O alumínio foi seleccionado por ser um dos elementos mais abundantes na crosta estando presente em abundância no solo e porque os óxidos de alumínio, juntamente com os óxidos de ferro e manganês têm um papel importante no comportamento dos metais no solo. O arsénio pela sua importância em termos negativos, quando assimilado pelos seres vivos, especialmente se for em excesso e assim estudar a sua presença nas estevas. Os outros elementos foram escolhidos por estarem directa ou indirectamente ligados à exploração mineira de Neves Corvo e, assim, terem um papel importante na qualidade do ambiente superficial. Os elementos são apresentados no capítulo por ordem alfabética do símbolo químico correspondente.

Os elementos considerados poluentes, ou seja, aqueles elementos que de alguma forma chegam à cadeia alimentar na qual o Homem é consumidor final, e que têm possibilidade de se encontrar com níveis considerados tóxicos nesta área mineira são: Ag, As, Cd, Cu, Hg, In, Ni, Pb, S, Sb, Se e Zn. Estes elementos podem ser aqui encontrados por fazerem parte da estrutura dos principais minerais constituintes das paragéneses dos jazigos (GASPAR, 2002; SERRANTI *et al.*, 2002) e por se encontrarem entre os elementos típicos destas mineralizações e ainda porque podem ser prejudiciais ao ambiente superficial (ALLOWAY *et al.*, 1994; SPARKS, 1995). Dos elementos químicos referidos o As, Cu, Pb e Zn foram estudados juntamente com o Al, Fe e Mn pelas razões já referidas. O enxofre foi analisado para as plantas e sedimentos não tendo sido analisado para os solos por não pertencer inicialmente ao conjunto de elementos analisados pelo laboratório e que incluía o estanho, elemento essencial para este estudo. Os elementos In, Hg e Se não foram analisados pela mesma razão apontada para o enxofre nos solos. Considerando os limites

máximos admitidos para solos agrícolas, segundo as normas do Ontário (GUIDELINES FOR USE AT CONTAMINATED SITES IN ONTARIO, 1997), o cádmio (3 mg kg^{-1}) na área em estudo, apresenta 4% dos resultados acima do limite de detecção e apenas uma amostra acima do valor limite máximo tolerado acima indicado. O antimónio (13 mg kg^{-1}) apresenta 10% dos resultados acima do limite de detecção e apenas cinco amostras acima do valor máximo admitido em solos agrícolas. Por este facto estes elementos (Cd e Sb) não foram considerados neste estudo. Assim, por se considerar os nove elementos atrás referidos (Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sn e Zn), os mais importantes os mais importantes para a avaliação da qualidade ambiental da região de Neves Corvo e por ser possível o seu estudo mais detalhado os mesmos foram escolhidos para esse efeito.

No Quadro 6.1.1 apresenta-se a abundância média de determinados elementos na Crosta e em xistos *senso lato* (LEVINSON, 1980). O mesmo quadro apresenta ainda, a abundância dos elementos químicos nas rochas (independentemente da sua natureza) presentes na área em estudo (GRIMES *et al.*, 1994).

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.1.1. – A abundância média dos elementos químicos na Crosta e, em metassedimentos (xistos) (mg kg⁻¹) (LEVINSON, 1980); Média geométrica dos teores totais dos elementos químicos (mg kg⁻¹) em rochas na zona de Neves Corvo (GRIMES *et al.*, 1994). *concentrações não detectadas pelo método analítico.

Elemento	Crosta	Xistos	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994)	Elemento	Crosta	Xistos	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994)
Ag	0,07	0,05		Na			97
As	1,8	15	10 (máximo=270)	Nb	20	20	
Au	0,004	0,004		Nd	28	24	
B	10	100		Ni	75	70	25
Ba	425	700	31	Os	0,0004	*	
Be	2,8	3		P			130
Bi	0,17	0,18		Pb	12,5	20	15
Br	2,5	4		Pd	0,004	*	
Ca(g kg ⁻¹)			0,051	Pr	8,2	6	
Cd	0,2	0,2		Pt	0,002	*	
Ce	60	50		Rb	90	140	
Co	25	20	6,5	Rh	0,0004	*	
Cr	100	100	15	Ru	0,0004	*	
Cs	3	5		Sb	0,2	1	
Cu	55	50	29 (máximo=920)	Sc	16	15	
Dy	3	5		Se	0,05	0,6	
Eu	1,2	1		Sn	2	4	
F	625	740		Sr	375	300	5,7
Fe(g kg ⁻¹)			3,5 (máximo=13)	Ta	2	2	
Ga	15	20		Tb	0,9	1	
Gd	5,4	6		Te	0,001	0,01	
Ge	1,5	1,5		Th	10	12	
Hf	3	3		Ti	5700	4600	15
Hg	0,08	0,5		Tl	0,45	0,3	
In	0,1	0,1		V	135	130	
Ir	0,0004	*		W	1,5	2	
La	30	20		Yb	3	3	
Li	20	60		Zn	70	100	39
Mg (g kg ⁻¹)			0,24				
Mn	950	850	630				
Mo	1,5	3	1,4				

Os valores da média geométrica analisados por GRIMES *et al.* (1994) nas rochas, independentemente da sua litologia, em Neves Corvo não são muito elevados, no entanto, em algumas amostras isoladas, os teores de alguns elementos, podem ser bastante altos. Os elementos com teores elevados, são por exemplo, o cobre (≥ 130 mg kg⁻¹) que, junto à aldeia de A-do-Neves está possivelmente associado às mineralizações de manganês ali presentes e o arsénio (≥ 67 mg kg⁻¹) junto à aldeia de A-do-Neves que poderia estar associado à mineralização de sulfuretos a NW do Monte dos Mestres. Ambos os elementos apresentam ainda teores anómalos em rochas aflorantes por cima do jazigo da Graça, ocorrendo o cobre também em concentrações anómalas nas rochas sobre o jazigo do Zambujal. Sobre o jazigo da Graça observaram-se ainda teores anómalos em chumbo (≥ 32

mg kg⁻¹). A definição de anomalia utilizada por GRIMES *et al.* (1994) foi o valor do percentil 75%, a partir do qual consideraram os valores anómalos atrás referidos. Próximo da mineralização do Algaré o zinco atinge valores de 220 mg kg⁻¹ nas rochas de cerca de 220 mg kg⁻¹. O antimónio apresenta em média valores baixos evidenciando um valor mais alto de 36 mg kg⁻¹ a sul de Monte dos Mestres; neste local obteve-se um teor de 7 mg kg⁻¹ em prata.

No sentido de localizar as anomalias da rocha relativamente às massas de sulfuretos maciços que se encontram em profundidade, estas massas são representadas na Figura 6.1.1 juntamente com as antigas explorações mineiras e a exploração actual de Neves Corvo.

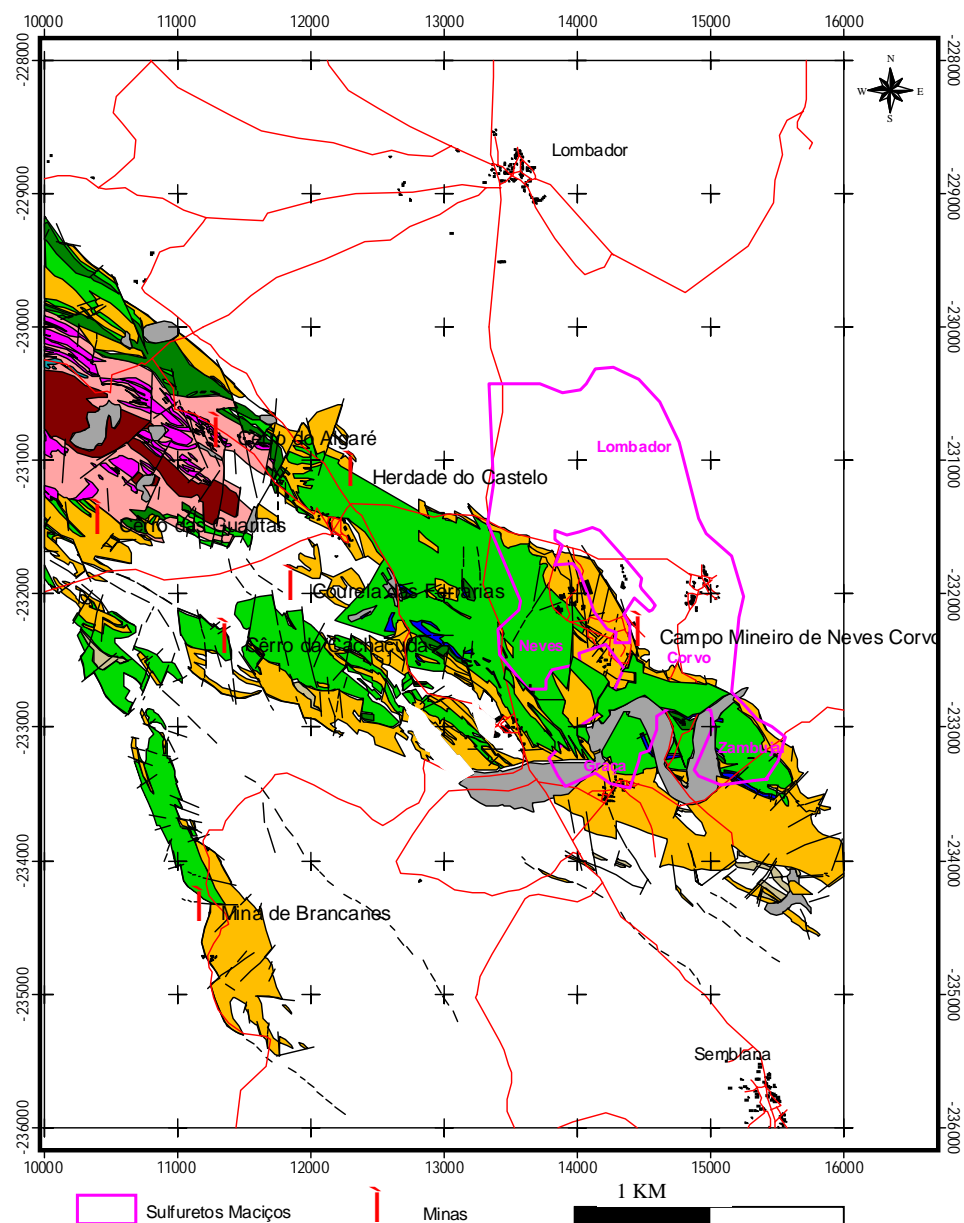


Fig. 6.1.1.- Localização à superfície das massas de Sulfuretos Maciços (adaptado de CARVALHO & BELIZ, 1998) e das minas antigas e exploração actual de Neves Corvo

Uma abordagem mais individualizada em amostras correspondentes aos vários litótipos presentes na área de Brancanes para um número restrito de elementos, consta do Quadro 6.1.2. (RICHARDS,1995).

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.1.2 – Teores dos elementos Cu, Zn, S, As e Hg nos vários litótipos na região de Brancanes (adaptado de RICHARDS, 1995)

Rochas na área de Brancanes (RICHARDS, 1995) mg kg ⁻¹						
Amostra	Rocha	Cu	Zn	S (g kg ⁻¹)	As	Hg
1	VA	103	23	0,10	8	0,77
2	Ch	1163	13	0,08	46	0,63
3	XS	77	6	0,06	29	2,80
4	XS	64	13	0,04	53	1,98
5	XS	71	7	0,04	19	2,31
6	VA	105	n/a	0,10	17	0,30
7	XS	99	25	0,04	83	0,48
8	XS	72	32	0,03	101	0,16
9	XS	59	46	0,04	46	0,80
10	XS	33	56	0,02	22	0,24
11	XG	44	48	0,05	46	0,29
12	XG	166	57	0,10	23	0,15
13	Ch	44	13	0,04	11	0,17

VA-Vulcânicas ácidas; Ch- Cherts; XS- Xistos siliciosos; XG - Xistos e Grauvaques; n/a-não existem resultados

Os resultados obtidos por RICHARDS (1995) indicam que existem valores anómalos de cobre nas rochas do CVS em Brancanes e a cartografia geológica mostra que grande parte da área é coberta pelos xistos siliciosos da Formação de Godinho. Esta formação também apresenta elevados teores de mercúrio.

A comparação entre os valores dos elementos na rocha e os valores de referência compilados a partir de RICHARDS (1995) pode ainda ser observada no Quadro 6.1.3.

Quadro 6.1.3- Valores de Cu, Zn, As e Hg dos principais litótipos na área de Brancanes e das litologias de referências compilados por RICHARDS (1995)

Litótipo	Cu	Zn	As	Hg	
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	μ kg ⁻¹	
XG	105	52,5	34,5	220	
XG_Ref	30	95	1	30	
XS	67,4	29,4	53,2	1068	
Xisto "normal"_Ref	35	93	13	400	
VA	104	23	12,5	535	
Granito_Ref	9	48	1	30	
Ch	603,5	13	28,5	400	
Chert_Ref	n/a	n/a	1	n/a	
Ref-ONISHI (1969); TUNELL (1970); WEDEPOHL (1972,1974) in RICHARDS (1995) XG-xistos e grauvaques; XS-xistos siliciosos; VA-vulcânicas ácidas (félsicas); Ch-Cherts					

n/a- resultados não disponíveis

Os valores dos elementos nas litologias das formações nas proximidades de Brancaneles são mais elevados comparados com os valores de referência dos elementos cobre, arsénio e mercúrio. Excepção é feita ao zinco cujos valores nas litologias de referência são mais elevados. Segundo RICHARDS (1995), as anomalias de mercúrio verificam-se nas formações de xistos siliciosos da Formação de Godinho e as anomalias de cobre e arsénio poderiam ser previsíveis devido ao conhecimento das mineralizações presentes nas formações do CVS, similares às de Neves Corvo.

Os elementos químicos libertados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações, etc.) dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, águas e sedimentos podendo os mais móveis entrar no ciclo biogeoquímico. Os processos através dos quais se dá a transferência dos elementos entre o ambiente primário e o ambiente secundário são muito diversos. Estes processos dependem das características de cada elemento, da natureza do ambiente primário e, do meio onde se inserem. Dentre os factores actuantes podem citar-se: precipitação, temperatura, topografia, propriedades físicas e químicas das rochas, pH, reacções redox, actividade bacteriana, actividade humana, etc. Além disso, sendo os elementos químicos transferidos para os solos e para as águas podem acabar por ser absorvidos pelas plantas e por outros organismos, e deste modo influenciar e/ou modificar não só o teor dos elementos naqueles compartimentos físicos, mas levar à sua acumulação no compartimento biológico.

Um dos meios estudados é o **solo**, constituído essencialmente por fases sólidas inorgânicas e orgânicas, cada uma delas, em quantidades variáveis, e por proporções também variáveis de água contendo substâncias dissolvidas, e ainda ar. A matéria mineral constituinte dos solos pode incluir fragmentos de rocha originária, minerais primários e minerais secundários. Os grupos de minerais secundários são neste trabalho a parte de matéria mineral que irá ser estudada, por ser nesta que os elementos podem ser em grande parte retidos ou libertados. Os minerais secundários que podem ocorrer nos solos são: minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de alumínio, ferro e manganês, carbonatos de cálcio e magnésio, etc. Os constituintes inorgânicos dos solos, apresentam dimensões que vão desde as pedras até fracções da argila ($<2\mu\text{m}$), e com propriedades coloidais. O solo é composto por horizontes que decrescem em profundidade no seu conteúdo em matéria orgânica e aumentam no seu conteúdo mineral, pois aproximam-se da rocha que lhes deu origem. A interface entre a rocha na sua componente alterada e o solo no qual a textura da

rocha poderá ainda estar preservada, apresenta-se por vezes difícil de separar. A composição química média dos solos posiciona-se por ordem decrescente da média de concentração da seguinte forma: O>Si>Al>Fe=C=Ca>K>Na>Mg>Ti>N>S, outros elementos incluindo os que são nutrientes das plantas apresentam quantidades inferiores a 0,1% e formam diferentes compostos conforme as características dos solos (HAWKES & WEBB, 1962; BRÜMMER, 1986; DRAGUN, 1998; COSTA, 1999).

Os solos da região de estudo são considerados maioritariamente pertencentes à Ordem dos Solos Incipientes, Sub-Ordem Litossolos (Solos Esqueléticos) que se caracterizam por não apresentarem horizontes bem desenvolvidos e por o seu conteúdo em matéria orgânica ser muito reduzido. Estes solos são ainda caracterizados por terem espessura reduzida e por serem essencialmente compostos por fragmentos mais ou menos grosseiros de material originário (CARVALHO CARDOSO, 1965).

Para este estudo foram colhidos solos numa área de 6x8 km em malha de 500X500 m nos mesmos locais onde haviam sido colhidos os solos da 1ª Campanha. A localização desta amostragem foi referida no Capítulo 4 e será aqui apresentada no estudo particular de alguns elementos. Para este conjunto de amostras foi feita uma análise na solução de extracção total dos elementos. No entanto, num conjunto menor de amostras da 2ª Campanha (Figura 6.1.2), foram feitas análises selectivas parciais.

As amostras escolhidas foram as seguintes: 11A, 42A, 87A, 111A, 176A e 187A que se encontram nas formações do grupo do Flysch, e as amostras 77A, 79A, 82A, 113A, 114A, 143A, 146A, 174A, 175A e 190A que se encontram nas formações do CVS. Estas amostras foram sujeitas a análises de extracção parcial para os elementos Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. Os elementos foram extraídos parcialmente pelo método designado por paralelo na bibliografia (CALVET *et al.*, 1990; GOMMY, 1997).

Em modo sequencial todas as extracções são efectuadas sucessivamente a partir de uma mesma amostra inicial. Pelo contrário na extracção paralela são necessárias tantas tomas da amostra inicial quantas as extracções que se pretende fazer. O modo sequencial é no entanto o mais comum e está descrito na bibliografia por alguns autores (e.g. GATEHOUSE *et al.*, 1977; TESSIER *et al.*, 1979; CARDOSO FONSECA, 1982).

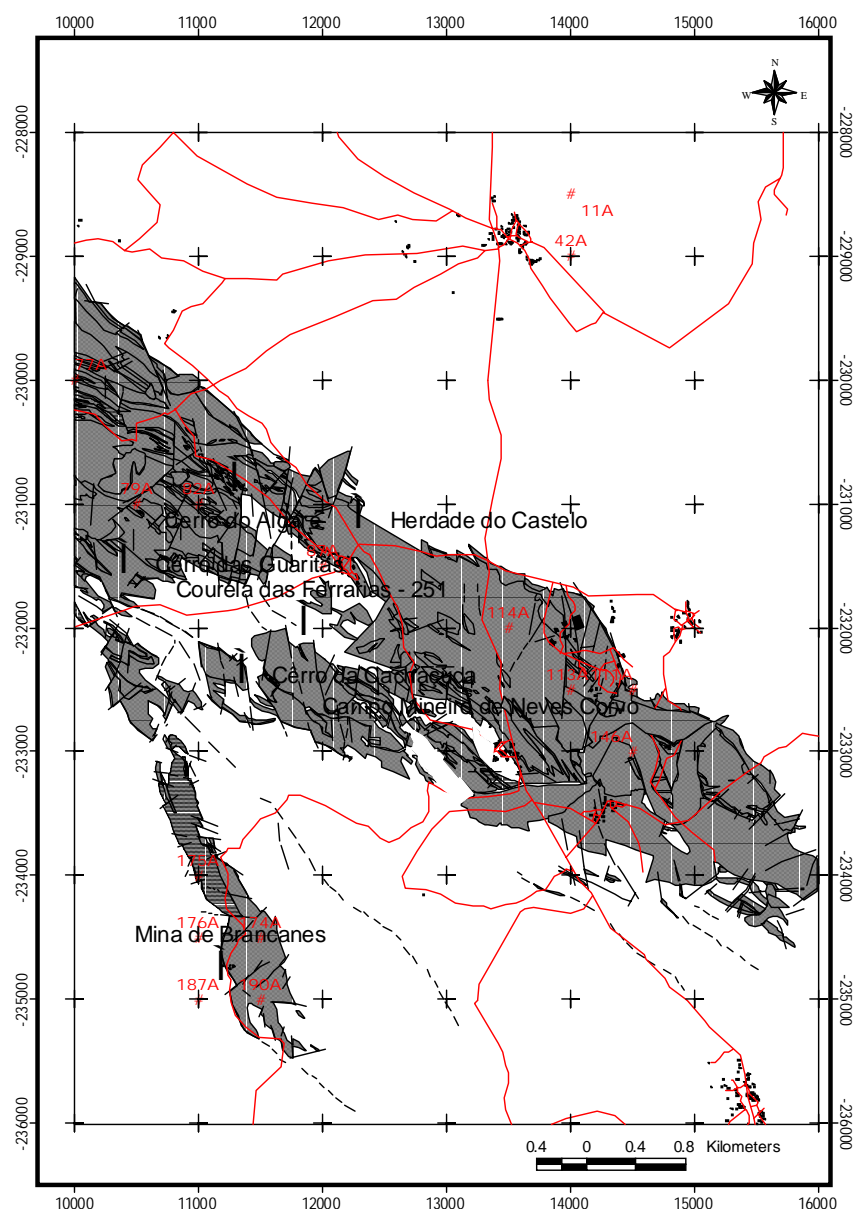


Fig. 6.1.2.- Localização das amostras analisadas para extracção parcial dos elementos (legenda geológica conforme Fig. 3.1.2.)

CALVET *et al.* (1990) num estudo comparativo entre os dois tipos de extracção, refere que os resultados para Cu e Zn não mostram diferenças significativas para a fracção de troca e para a fracção associada aos carbonatos reflectindo somente a precisão das medidas. Pelo contrário, as quantidades associadas às fracções dos óxidos e matéria orgânica apresentam diferenças, entre as duas metodologias de extracção para estes elementos (Cu e Zn). De facto, estes autores concluem que, a interpretação dos resultados obtidos na extracção parcial em paralelo deve ser diferente da interpretação dos resultados

obtidos na extracção sequencial e que as extracções dos elementos associados a fracções constituintes do solo estão dependentes da ordem de extracção dos reagentes.

GUPTA *et al.* (1990) referem no seu trabalho que, a aplicação de um esquema de extracção parcial designada pelo autor como extracção em simultâneo permite obter os mesmos resultados que a extracção sequencial só que mais depressa (*“One major advantage of the simultaneous extraction procedure is that it is less time consuming”*). No entanto, é um método mais apropriado para conjuntos menores de amostras. Grandes conjuntos de amostras são manuseados mais facilmente em extracção sequencial. ZHANG (2003) considera o método de extracção parcial / paralela como alternativa à extracção sequencial na análise de Se por serem obtidos resultados semelhantes em termos de recuperação deste elemento em sedimentos com baixas concentrações de Se e muito ricos em minerais argilosos. GOMMY (1997) conclui também que as extracções paralelas permitem atenuar problemas surgidos nas primeiras fases da extracção sequencial que se propagam até ao fim do processo, visto que, para cada etapa da extracção paralela se parte de porções distintas da amostra inicial. No entanto, esta extracção paralela requer grandes quantidades de amostra e sobretudo uma boa homogeneização da mesma.

A fracção de troca representa aqui os metais adsorvidos na superfície dos minerais argilosos e da matéria orgânica. Esta fracção permite avaliar os metais disponíveis para trocarem o seu lugar com outros elementos presentes na solução, podendo ser ou não absorvidos pelas plantas (GOMMY, 1997). No caso deste estudo a extracção da fracção de troca é feita com acetato de amónio.

A fracção redutível permite a colocação em solução dos metais associados aos constituintes susceptíveis de serem reduzidos e presentes no solo que, em condições naturais correspondem aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Neste caso são utilizados para a extracção dos elementos associados aos óxidos de ferro não cristalino, o reagente TAMM (SCHWERTMANN, 1964) e, a solução TAMM associada à radiação ultravioleta (SEGALEN, 1970) que extrai o ferro livre total, cristalino e não cristalino. O ferro cristalino não presente na estrutura dos silicatos obtém-se da diferença entre os dois. O cloridrato de hidroxilamina (CHAO, 1972) é o reagente utilizado para a extracção dos elementos presentes nos óxidos de manganês. Estes reagentes devem ser suficientemente fortes para solubilizar as fases sólidas e colocar em solução os metais associados nos

óxidos de ferro e manganês (adsorvidos ou coprecipitados), mas não suficientemente fortes para libertar os metais presentes nos alumino-silicatos (GOMMY, 1997).

A fracção oxidável caracteriza-se pela libertação dos metais associados aos compostos oxidáveis presentes no solo, os principais compostos oxidáveis são a matéria orgânica e os sulfuretos. Neste estudo, foi utilizado o peróxido de hidrogénio retomado com acetato de amónio. Os sulfuretos não são solubilizados com este reagente e a concentração de metais na matéria orgânica é obtida por diferença da concentração do acetato de amónio necessário para a retoma, como exposto no Capítulo 4 (GOMMY, 1997).

Por fim a fracção residual, corresponde à fracção dos elementos analisados contidos nos minerais do solo mais resistentes aos reagentes químicos anteriores. Esta extracção é feita com a digestão da amostra por vários ácidos fortes (GOMMY, 1997).

A sequência de extracções aqui apresentada em paralelo foi descrita e aplicada em prospecção geoquímica por vários autores em modo sequencial (e.g. CARDOSO FONSECA, 1982; VAIRINHO & CARDOSO FONSECA, 1989).

Os solos servem de suporte às **plantas terrestres** que neles desenvolvem as suas raízes e que deles extraem os elementos nutritivos de que carecem. São considerados elementos essenciais para o desenvolvimento das plantas os seguintes: C, O, H, N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Mn, Zn, Cu, Mo, B e Cl. A maior parte dos nutrientes é absorvida pela raiz por meio da água que circula no solo com elementos dissolvidos, e também de elementos da água que inicialmente se encontravam adsorvidos no complexo de troca na superfície das fases sólidas. No entanto, as folhas também têm capacidade de absorver alguns nutrientes a partir da atmosfera.

Do ponto de vista da nutrição existem três formas nas quais os elementos estão no solo: não assimiláveis, permutáveis e dissolvidos. Não assimiláveis, quando os elementos fazem parte de um composto que não pode nesse estado ser assimilado pela planta. Permutáveis, quando os elementos se encontram sob a forma de iões adsorvidos na superfície das fases sólidas inorgânicas ou orgânicas e portanto poderão ser posteriormente libertados para a solução e assimilados pela planta. Na forma dissolvida, quando os elementos estão dissolvidos na água do solo sendo a forma que mais fácil e rapidamente é transferida para a planta.

A **planta** mais bem representada geograficamente na área de trabalho e que foi objecto de amostragem e estudo pertence à espécie *Cistus Ladanifer subesp. ladanifer* (nome vulgar **esteva**) classificada na Flora de Portugal (PEREIRA COUTINHO, 1974) com o Nº 631 como planta natural de geração espontânea (não importada e não cultivada). Planta da Família das Cistaceas, Género Citus (FRANCO, 1971; CASTROVIEJO *et al.*, 1993)

A esteva aparece preferencialmente em solos siliciosos, podendo também aparecer em solos de origem calcária ou argilosos, é considerada pioneira no povoamento de solos esqueléticos (ALVARENGA, 1997), e distribui-se em solos ligeiramente ácidos e secos (DIAS *et al.*, 1989, *in* ALVARENGA, 1997).

A esteva desenvolveu mecanismos de resistência à secura e, dadas as características do seu sistema radicular tem vantagens relativamente a outras espécies quando em competição por alimento e água em ambientes onde estes são escassos (ALVARENGA, 1997).

A esteva apresenta-se como bom indicador de mineralizações de Cr, Cu, Ni, Sb e W apresentando barreiras biogeoquímicas para Ag, Co, Cr, Fe, Pb e Zn (PRATAS, 1996). As folhas apresentam boa correlação com os teores nos solos para alguns elementos (PRATAS, 1996). Para certos nutrientes como o cobre a esteva tem diferentes necessidades entre os períodos de floração que vão de Março a Junho e o resto do ano (PRATAS, 1996).

Os **sedimentos**, normalmente, apresentam comportamento distinto quanto à adsorção, transporte e libertação dos elementos, pois a concentração dos mesmos, depende das condições de pH e de Eh da água.

O aumento do caudal do curso de água que contém um determinado sedimento, reflecte diferentes concentrações conforme o elemento químico em causa. Segundo BRADLEY *et al.* (1982) o magnésio por exemplo tende a ser mais fortemente diluído, comparado com o cálcio, quando o curso de água apresenta um aumento de caudal. O autor diz ainda relativamente a um conjunto de elementos como Pb, Zn, Cd, Fe, S e P que, a concentração dos metais diminui com o aumento de caudal do curso de água, devendo-se este facto ao efeito de “diluição” provocado por sedimento limpo, enquanto a adsorção e coprecipitação pelos complexos de ferro ou manganês parecem ajudar a “conter” o percurso de outros metais como o Pb e Zn. Assim, aparentemente, o regime de transporte tem também um papel importante na composição química dos sedimentos de corrente. Esta

afirmação pode ser reforçada pelos trabalhos efectuados por BORREGO *et al.* (2002) em sedimentos de Odiel (área de influência da actividade industrial) e Rio Tinto (área de influência da actividade mineira). Aqueles autores mostram que o ferro tem baixa capacidade de dispersão nestes sedimentos mas que o cobre e o zinco apresentam uma razoável capacidade de dispersão, ao longo dos cursos de água Odiel e Rio Tinto. Assim, as maiores concentrações foram registadas em áreas de baixa energia, a jusante e, com grande deposição de metais juntamente com as partículas finas do sedimento.

O transporte fluvial dos metais é determinado pelo diferente comportamento dos mesmos quando em contacto com os sedimentos. CORSI *et al.* (2002) determinaram por extracção selectiva os elementos Pb, Zn e Cu contidos em sedimentos colhidos em áreas mineiras do estado do Paraná, no Brasil, concluindo que o transporte de cobre nesses sedimentos fluviais é feito principalmente no material residual, o chumbo está principalmente associado aos óxidos e hidróxidos de ferro e manganês e, que o zinco é transportado principalmente na matéria orgânica dos sedimentos fluviais. Aqueles autores constataram que estes elementos estavam associados principalmente às fases de baixa disponibilidade, mas que as fases de média e alta disponibilidade representavam concentrações diferenciadas de, 29% para o Pb, 28% para o Zn e, 25% para o Cu.

A amostragem de sedimentos na área de estudo cingiu-se a quatro áreas de drenagem: junto ao jazigo não explorado e mais profundo do Lombador; junto à área mineira abandonada de Brancanes; junto à exploração mineira de Neves Corvo e até à confluência com a Ribeira de Oeiras; e junto à Barragem de Rejeitados da mina.

O objectivo daquela escolha das áreas deveu-se à tentativa de determinar a influência das concentrações dos metais presentes nas mineralizações ou dispersos pela actividade mineira, nas concentrações daqueles elementos nos sedimentos, próximos desses locais.

Na Figura 6.1.3 estão representados os resultados históricos de cobre por extracção a frio em sedimentos, para a área de estudo e que foram analisados na época que a zona estava a ser sujeita a prospecção estratégica de metais básicos pelos Ex- Serviços de Fomento Mineiro (actual Instituto Geológico e Mineiro).

Estes resultados evidenciam a presença das antigas explorações mineiras de sulfuretos, no Complexo Vulcano Sedimentar.

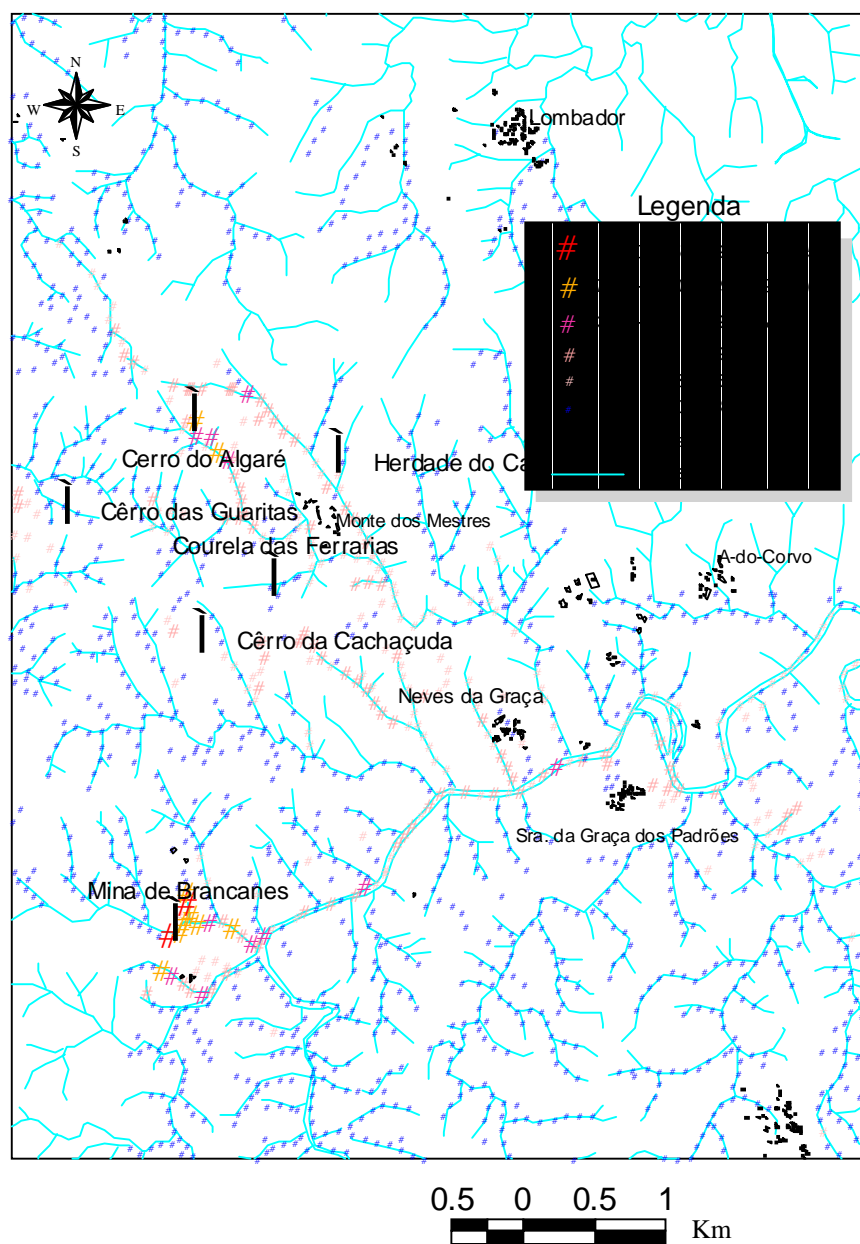


Fig. 6.1.3. Representação da distribuição espacial de Cu extraído a frio (mg kg^{-1}) em sedimentos na área de Neves Corvo para prospecção estratégica

6.2 - Al- ALUMÍNIO

O alumínio é o elemento metálico mais abundante da crosta terrestre, não ocorrendo no estado elementar. O alumínio ocorre principalmente como silicato de alumínio, silicato de alumínio com sódio, potássio, ferro, cálcio e magnésio, e também como oxi-hidróxido e hidróxido nas bauxites e nos solos. Trata-se de um metal claro, resistente, e ao mesmo tempo leve, bom condutor de electricidade e, muito resistente à

corrusão. O principal estado de oxidação é III sendo este o mais estável (COTTON *et al.*, 1999).

O alumínio ocorre nas rochas em geral, com concentrações de 0,45 a 10% e, nos solos, varia grandemente com o tipo de materiais originários e com o pH dos mesmos. O alumínio apresenta baixa solubilidade em condições de pH dos solos próximos da neutralidade, duma maneira geral entre pH 5 e 9. Em solos de pH <5 a solubilidade do alumínio aumenta, aumentando assim a competição de Al^{3+} com os cátions de outros elementos para os locais de troca nos minerais argilosos e matéria orgânica. O conteúdo total de alumínio nos solos é herdado das rochas originárias, do qual, a fracção móvel ou disponível é importante para a fertilidade dos mesmos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Segundo estudos efectuados por BI *et al.* (2001) em solos ácidos, utilizando vários compostos de alumínio, dos quais o principal foi a alunite, o autor observou que, o sulfatão (SO_4^{2-}) e o K^+ têm uma grande influência na variação da concentração do alumínio móvel e assimilável. Assim, o aumento da concentração de SO_4^{2-} e de alguns cátions como o K^+ diminui a concentração do alumínio livre, tendo um efeito regulador da concentração do mesmo nos solos. Segundo SHUM *et al.* (1999) a actividade do Al^{3+} dissolvido na solução, depende da acidez da solução, e da actividade do SO_4^{2-} . Sendo assim, o alumínio dissolvido, para pH inferior a cinco, é controlado pela jurbanite, alunite e gibsite, dependendo da actividade de SO_4^{2-} na solução. Para soluções de pH superior a cinco a actividade do alumínio depende de uma fase não cristalina de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Como o alumínio solúvel é também aquele que pode ser assimilado pelas plantas, na presença de sulfatão contribui para, a diminuição do alumínio nos solos, além disso, a sua mobilização através das águas e sedimentos, diminui também a sua assimilação por parte das plantas em geral. Algumas espécies de plantas são acumuladoras de alumínio, chegando a ter concentrações de 0,1% e, aparentemente, pequenas concentrações de alumínio contribuem para um melhor crescimento das plantas. No entanto, a toxicidade de alumínio nas plantas reflecte-se também, na inibição em assimilar outros nutrientes como o P, Ca, Mg, K e N por antagonismo dos mesmos em relação ao alumínio. Muitas espécies parecem acumular o alumínio nas raízes como forma de defesa, pois, o excesso do elemento nas plantas parece afectar a divisão das células e, a parede das mesmas, inibindo o seu desenvolvimento (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Na área em estudo o elemento é analisado nos solos, estevas e sedimentos, e os resultados são apresentados em seguida.

6.2.1 Alumínio nos solos

O alumínio nos solos da área em estudo foi determinado nas amostras colhidas na 1ª e 2ª Campanhas e os estatísticos que indicam o tipo de distribuição destas duas populações de solos, constam do Quadro 6.2.1.

Quadro 6.2.1. – Estatísticos sumários dos teores de Alumínio das duas populações de solos que representam a área

Al (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha
Mínimo	44500	38800
Máximo	111500	90500
Média aritmética	73478	64082
Média geométrica	72218	63362
Mediana	73300	63700
Moda	77900	77900
Variância	1.86E+08	92612704
Desvio padrão	13656	9624
Dmax(K-S)	0,05(p<0,2)	0,04(p<0,2)
Dmax_log(K-S)	0,123557(p<0,1)	0,032(p<0,2)

Dada a grande diversidade de concentrações de alumínio devido, entre outros factores, ao valor de pH dos solos e às rochas do substrato, não são aqui apontados valores de referência de outros autores.

Observando os resultados do Quadro 6.2.1 verificam-se diferenças substanciais relativamente aos valores extremos das duas populações, sendo estes reflectidos nas medidas de tendência central e dispersão. Assim, os solos colhidos na 1ª Campanha apresentam concentrações médias superiores aos solos colhidos na 2ª Campanha.

Ambas as populações apresentam tendência para se ajustar melhor a uma distribuição aparentemente normal.

A distribuição espacial do alumínio na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.2.1.1 e 6.2.1.2 pelas classes de percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos em ambas as campanhas, foram escolhidos os percentis mais elevados. Ou seja, a população de alumínio que apresentava resultados mais elevados para os percentis previamente referidos foi escolhida

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

para cartografar as duas populações. Neste caso os resultados utilizados foram os da 1ª Campanha.

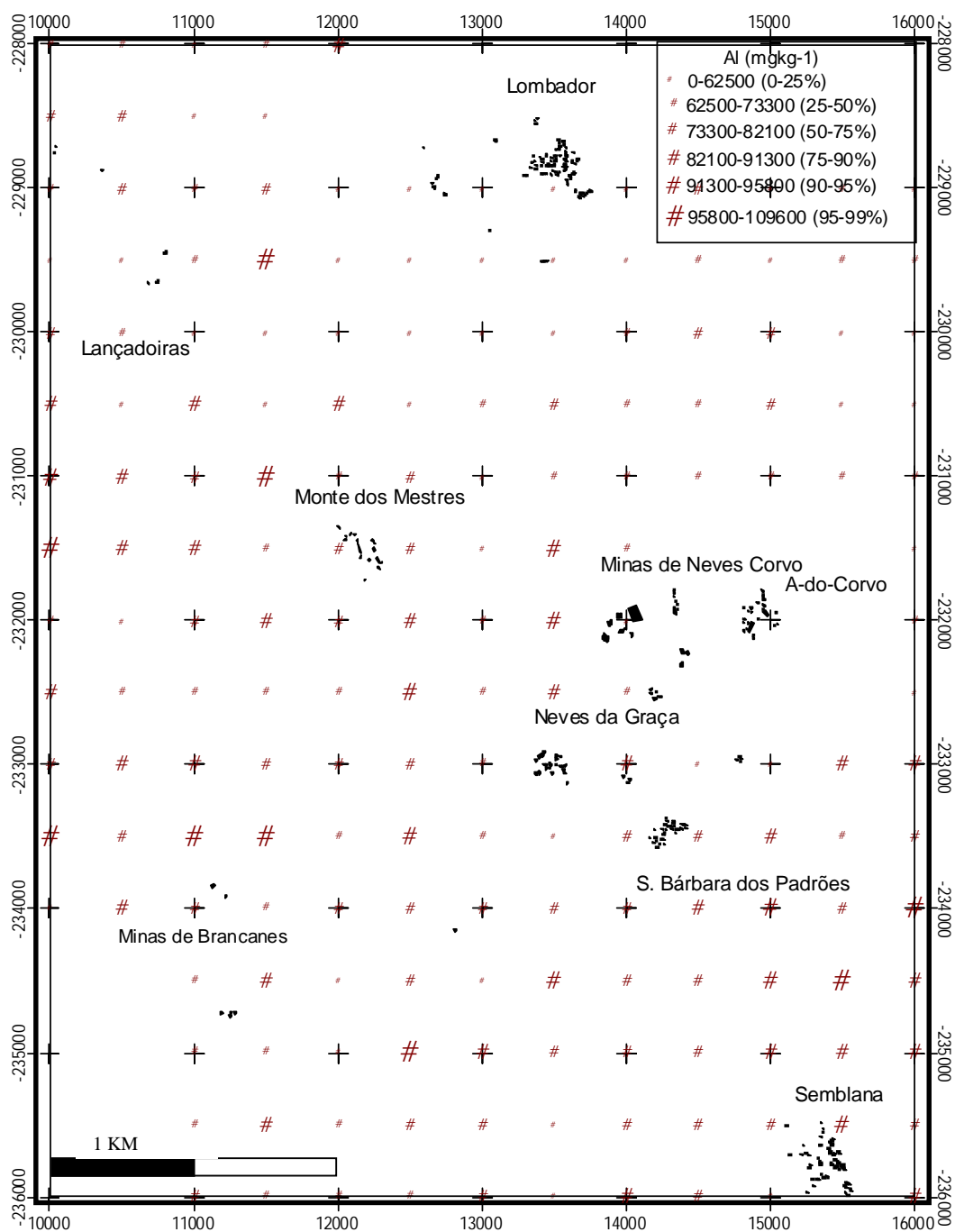


Fig. 6.2.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Alumínio (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

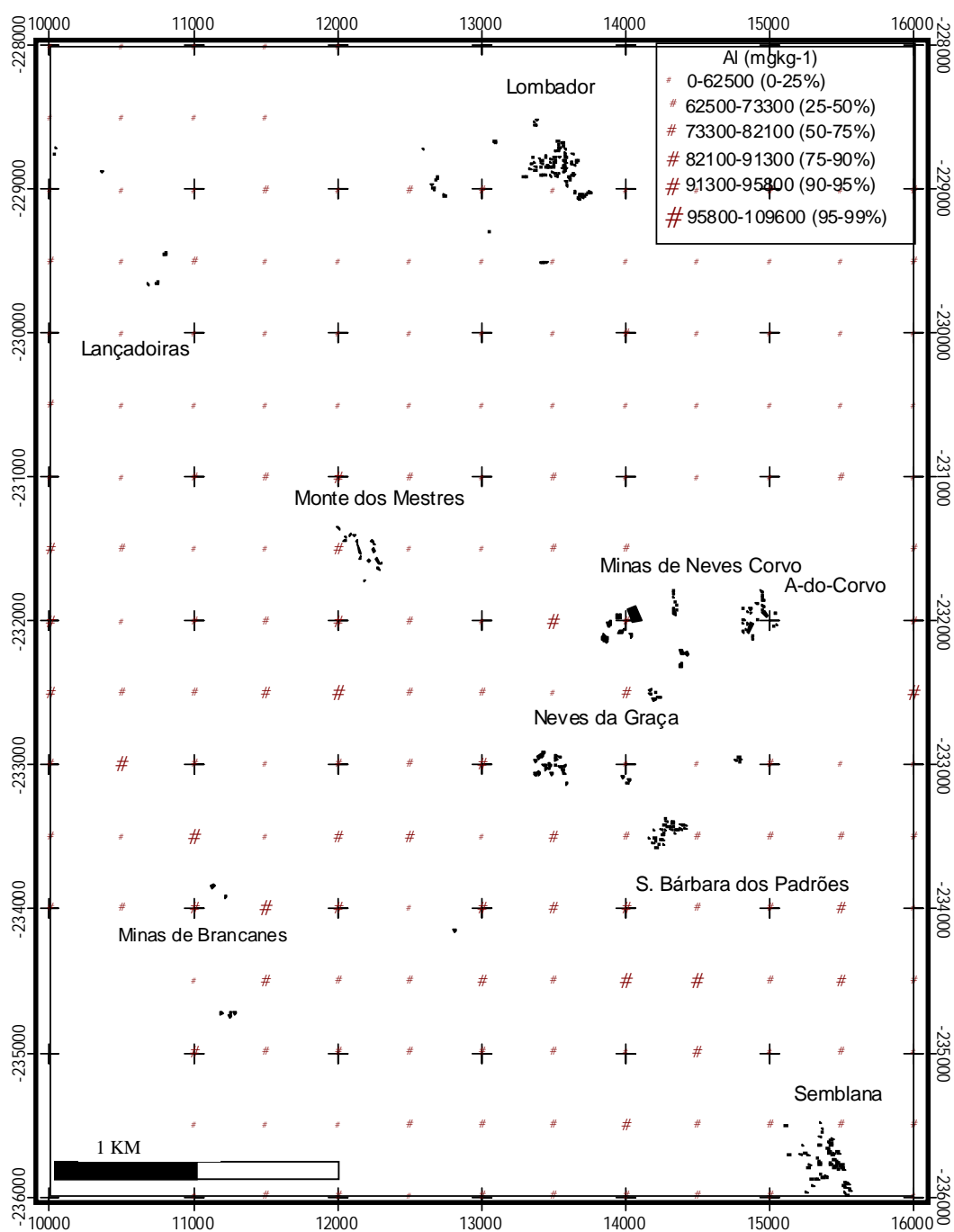


Fig. 6.2.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Alumínio (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

O mapa da Figura 6.2.1.1 que representa a distribuição segundo os percentis dos teores de alumínio nos solos da 1ª Campanha reflecte no geral teores mais elevados nos solos desenvolvidos nas formações do CVS (Figura 3.1.2) do que os teores observados nos solos colhidos na 2ª Campanha (Figura 6.2.1.2) nas mesmas formações.

Aparentemente a actividade mineira pode ter provocado a disseminação de partículas de minério transportadas pelo ar, nomeadamente sulfuretos, que ao sofrerem oxidação teriam acidificado os solos superficiais ao longo do tempo. Este processo de acidificação dos solos pode ter permitido a mobilização do alumínio, e assim, explicar o facto dos solos colhidos na 2ª Campanha apresentarem teores de alumínio mais baixos do que os observados nas amostras de solo da 1ª Campanha.

6.2.2. Alumínio nas estevas

Nas estevas o alumínio tem em regra teores mais elevados nas folhas do que na raiz. No entanto, conforme já foi referido anteriormente há plantas que, no sentido de desenvolverem mecanismos de defesa ao excesso de alumínio, concentram o elemento na raiz (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Os resultados apresentados no Quadro 6.2.2 contêm, além dos estatísticos básicos das concentrações do alumínio nas folhas e na raiz, os estatísticos das concentrações do alumínio nos solos colhidos na 2ª Campanha, contemporânea à colheita das estevas.

Quadro 6.2.2.- Estatísticos do Alumínio na folha e raiz da esteva e solos superficiais (mg kg⁻¹)

Al (mg kg ⁻¹)	Folhas	Raiz	Solo a)
Média aritm.	1513,891	1049,855	63510,53
Média geom.	1274,278	932,2962	62418,12
Mediana	1225,659	958,3	61800
Moda	-----	-----	-----
Mínimo	475,3	307,7	38800
Máximo	4315,5	1788,3	82400
Variância	1011249	226986,3	1,37x10 ⁸
Desvio pad.	1005,6	476,4	11708,6

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos locais dos quais se colheram plantas

As folhas das estevas apresentam concentrações em média mais elevadas do que as raízes. No entanto, as amostras 77A, 79A, 83A na região NW do anticlinal do CVS e as amostras 111A, 112A, 114A da área próxima da Mina de Neves Corvo e a amostra 174A próxima da Mina de Brancanes têm concentrações mais elevadas nas raízes do que nas folhas, sugerindo aparentemente o padrão de comportamento para a vegetação em geral.

Verifica-se que nas folhas os valores mais elevados, correspondem às amostras 115A com 2482 mg kg⁻¹, 145A com 4315,5 mg kg⁻¹ e 146A com 3616 mg kg⁻¹, que se

encontram nas plantas colhidas junto à Mina de Neves Corvo, havendo ainda a registar valores significativos junto à Mina de Brancanes.

Os valores de alumínio nas estevas de Neves Corvo, são substancialmente superiores aos valores de referência apontados para plantas altas, que são de cerca de 200 mg kg⁻¹, podendo as plantas acumuladoras atingir teores até 1000 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Dadas as concentrações de alumínio nas estevas colhidas da área em estudo, compreendidas entre 475 e 4315 mg kg⁻¹, serem todas superiores às concentrações das plantas ditas acumuladoras de alumínio, podemos pôr a hipótese de as estevas também serem acumuladoras de alumínio.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

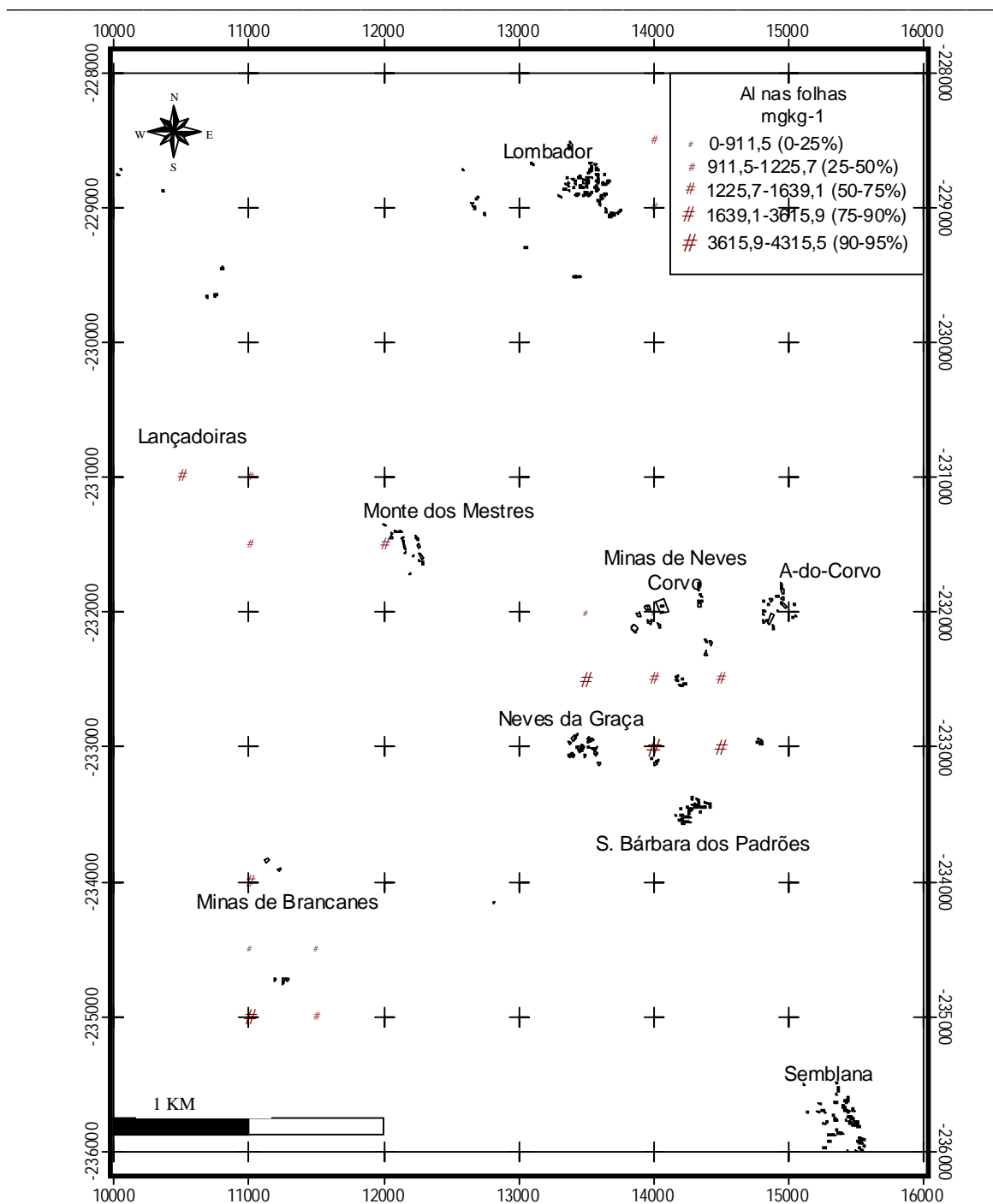


Fig. 6.2.2.1.- Representação espacial das classes de percentis do Alumínio (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas

As raízes das estevas, ao contrário de muitas outras espécies apresentam no geral valores inferiores aos encontrados nas folhas. O padrão de distribuição do elemento nas raízes é semelhante ao das folhas, isto é, os locais que apresentam teores mais elevados nas folhas são também os que apresentam teores mais elevados nas raízes.

A relação entre os teores em alumínio na raiz e na folha com os teores nos solos respectivos, constam do gráfico da Figura 6.2.2.2.

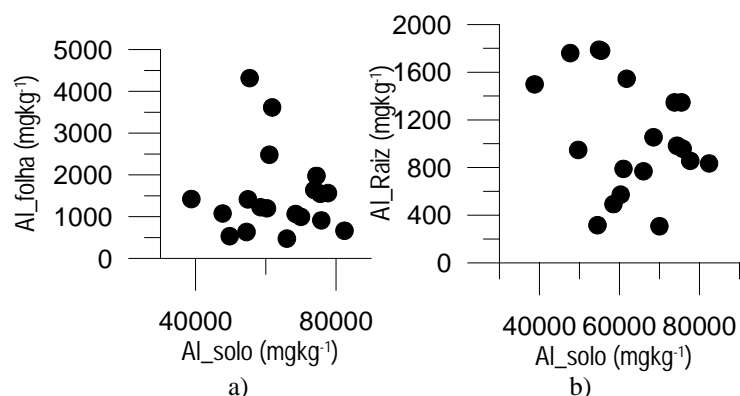


Fig 6.2.2.2. Representação da relações de Al solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente

Os gráficos da Figura 6.2.2.2 mostram existir uma relação pouco evidente entre as concentrações de alumínio na esteva, folha e raiz, com o solo.

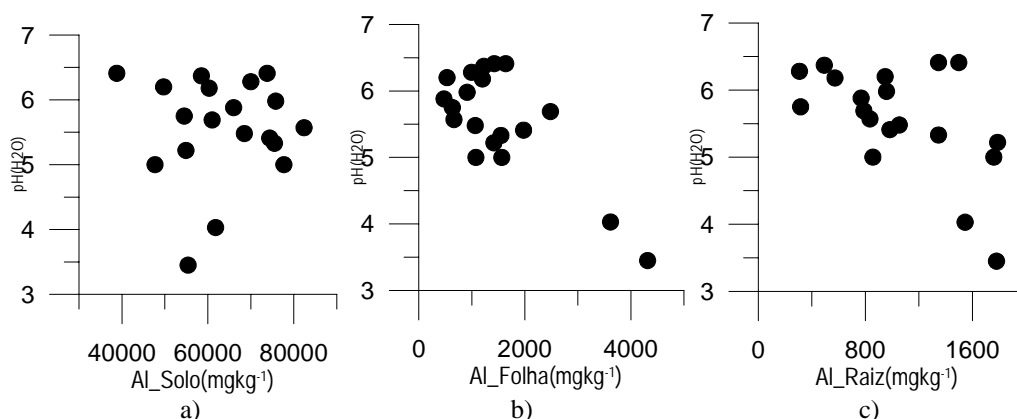


Fig.6.2.2.3. Representação da relação Al-solo e pH no solo em a), Al-folha e pH no solo em b) e Al-raiz e pH no solo em c)

A Figura 6.2.2.3 representa a relação pouco evidente entre o pH e os teores de alumínio total no solo(a) e a aparente relação entre valores mais baixos de pH no solo com concentrações mais elevadas de alumínio nas folhas e raízes das estevas [Figura 6.2.2.3 (b) e (c)], mostrando que aparentemente, a acidez dos solos facilita a solubilidade do alumínio facilitando a sua absorção pelas plantas podendo por outro lado ser mobilizado para as águas e sedimentos.

De facto, as formas solúveis de Al nos solos capazes de serem absorvidas pelas plantas ocorrem apenas em solos de pH baixo. É importante referir que este elemento,

quando se fez o cálculo para o controlo de qualidade, apresentou relativamente às estevas uma relativa baixa reprodutibilidade.

6.2.3. Alumínio nos sedimentos

Os sedimentos podem reflectir a distribuição do alumínio numa determinada área de influência. Antes de observar essa área de influência, foi necessário saber que tipo de distribuição apresentam os sedimentos das áreas amostradas (Quadro 6.2.3) e fazer a sua comparação com os teores de fundo do País.

Quadro 6.2.3. – Representação dos teores de Al sedimentos de Neves Corvo e os teores de sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Al (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	FERREIRA,2000
Mínimo	39700	2200
Máximo	91500	44000
Média aritmética	62403,5	15800
Média geométrica	61793,21	14000
Mediana	61100	15900
Moda	78284273	
Variância	8,85E+03	
Desvio padrão	8847,8	7000
Dmax(K-S)	0,04(p<0,2)	
Dmax_log(K-S)	0,032(p<0,2)	
Média aritmética de sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) =17700		

Os teores de alumínio no conjunto dos sedimentos da área em estudo, apresentam uma distribuição mais próxima da lognormalidade. Os valores de alumínio obtidos nos sedimentos da área amostrada em Neves Corvo, comparados com os teores de fundo do País em sedimentos de corrente (FERREIRA, 2000), são mais de três vezes superiores aos de fundo geoquímico do País independentemente da litologia e em sedimentos de corrente originados em metassedimentos. A área amostrada em Neves Corvo compreende apenas zonas de alguma maneira ligadas aos sulfuretos, podendo este facto ser a razão de teores várias vezes superiores ao do fundo geoquímico. Os teores médios dos sedimentos são semelhantes aos encontrados nos solos.

No mapa da Figura 6.2.3.1 verifica-se que das áreas amostradas, os teores mais elevados correspondem à área de influência da Mina de Neves Corvo, ou seja, a actual exploração que, de forma directa ou indirecta favorece o aumento das concentrações de alumínio na sua área de influência e, nas aluviões da Ribeira de Oeiras, a juzante da mina.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Nas proximidades da Barragem de Rejeitados existe também um teor bastante anômalo nos sedimentos que, pode ou não ter relação com os materiais rejeitados da exploração, presentes na barragem. Também próximo da Mina de Brancanes existem teores elevados de alumínio nos sedimentos, que podem estar relacionados com material disperso a partir de escomboreiras. Verifica-se portanto, que nas áreas escolhidas de sedimentos, é junto à exploração mineira abandonada e junto à exploração mineira actual que, as concentrações de alumínio são maiores.

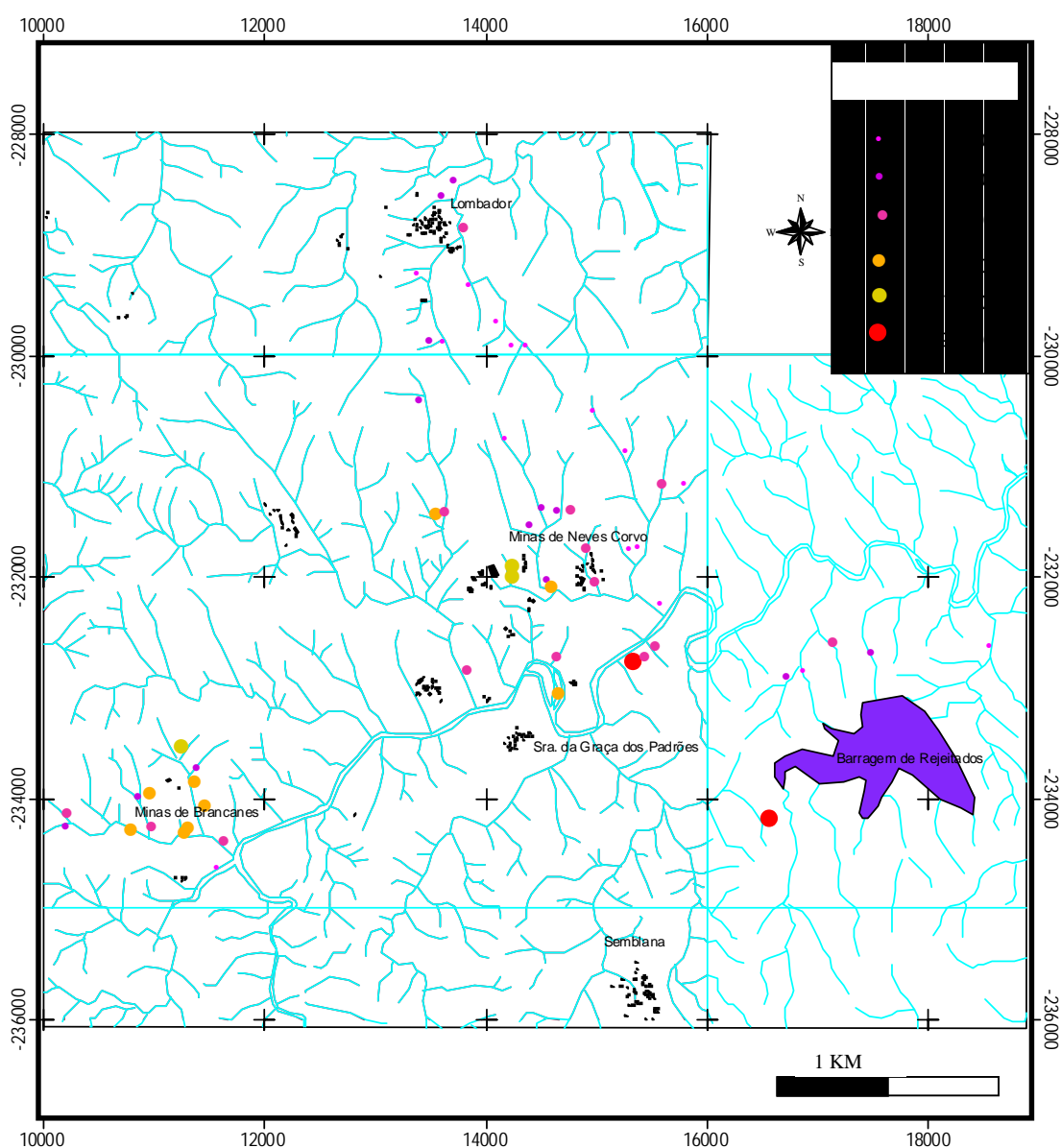


Fig. 6.2.3.1. Representação espacial dos percentis do Alumínio (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

6.3 As – ARSÉNIO

O arsénio encontra-se na Natureza tanto na forma elementar como na forma de composto, sendo esta última a mais abundante. Do ponto de vista químico o arsénio é um elemento intermédio entre um metal e um não-metal. Este elemento ocorre em 52ª posição em termos de abundância natural nas rochas crustais (ADRIANO, 1986). Os estados de oxidação mais importantes são As(III) e As(V), sendo o As(III) a forma comum de ambientes redutores (COTTON *et al.*, 1999).

O arsénio encontra-se associado a vários tipos de mineralizações tais como Au, Ag, Cu, Pb e Zn sendo muito importante como indicador em trabalhos de prospecção mineral destas mineralizações. A mobilidade do arsénio no ambiente primário está associada a fases finais de recristalização em veios ou fracturas. As associações geoquímicas do arsénio são com a calcopirite; com o ouro em fracturas hidrotermais; com a prata em fracturas; com o Cu, Ni, Co, Fe e Ag em jazigos de sulfuretos maciços de Cu e Ni; em alguns depósitos de U; em depósitos sedimentares de Cu, com Cu, V, U, Ag; em rochas ricas em fosfatos. O arsénio faz substituições isomórficas na pirite, galena, esfalerite e outros sulfuretos, e ainda em apatite. Nas rochas da região de Neves Corvo o arsénio apresenta concentrações médias de 10 mg kg^{-1} com mínimos inferiores a $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ e máximos de 270 mg kg^{-1} (GRIMES *et al.*, 1994). O arsénio ocorre nos solos em óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e, ocorre também em pirite. A mobilidade do arsénio no ambiente secundário é mais fraca mas dá-se em ambientes oxidantes (LEVINSON, 1980).

O arsénio é distribuído abundantemente na maior parte das rochas tendo concentrações entre $0,5$ a $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, embora em sedimentos argilosos a sua concentração possa ir até 13 mg kg^{-1} . O arsénio tem grande afinidade para formar e ocorrer em minerais, sendo constituinte maioritário em cerca de 245 minerais, dos quais 60% são arsenatos. Embora os minerais e os compostos formados por arsénio sejam muito solúveis, a sua formação é muito condicionada pela forte adsorção do arsénio pelos minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn e, pela matéria orgânica (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). A sua concentração elevada em solos superficiais e em sedimentos argilosos comparada com as rochas originárias reflecte também fontes externas do elemento tais como exalações vulcânicas e mais significativamente pela poluição.

Em solos não contaminados a concentração total do elemento raramente excede 10 mg kg⁻¹ podendo atingir concentrações elevadas se os mesmos solos forem sujeitos a tratamentos para a agricultura (ADRIANO, 1986).

Os complexos aniônicos deste elemento AsO_2^- , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} e H_2AsO_3^- são as formas móveis mais comuns de arsénio. A reacção do arsénio nos solos é, no entanto, muito dependente do seu estado de oxidação, sendo os óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio compostos mais activos na retenção de arsénio. A forte associação do arsénio com minerais de ferro (principalmente goethite) nos solos, foi descrita por vários autores, em diferentes contextos (NORRISH, 1975 *in* KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; DUMARESQ, 1993).

Em solos ácidos os arsenatos de alumínio e ferro são dos compostos mais comuns. São conhecidos casos em que bactérias aceleram a oxidação de arsenitos a arsenatos envolvendo também reacções de metilação do arsénio. Assim, os microorganismos podem influenciar fortemente a migração, precipitação e volatilização do arsénio nos solos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Os factores que afectam a mobilidade e a disponibilidade, nomeadamente a biodisponibilidade do arsénio, podem ser divididos em três grupos fundamentais. Os factores inerentes ao solo, ou seja, o pH, cuja influência na mobilidade do arsénio nem sempre é linear. Assim, por exemplo, a utilização no solo de aditivos à base de calcário, para corrigir os valores de pH, nem sempre se mostraram inibidores da solubilidade do elemento. Outro factor inerente ao solo é a presença de óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, visto que, o arsénio é, como já foi referido, fortemente adsorvido por estes óxidos especialmente os de ferro. A textura do solo e os minerais argilosos, são também factores inerentes aos solos que influenciam a mobilidade e disponibilidade do arsénio nos solos. Assim, a mobilidade e disponibilidade do arsénio é maior em solos arenosos do que em solos argilosos, pois os solos argilosos contêm obviamente mais minerais argilosos e eventualmente mais óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio que adsorvem o arsénio. O último factor inerente aos solos aqui referido é o potencial redox, visto que, a forma reduzida de As(III), é 4 a 10 vezes mais solúvel do que a forma oxidada As(V). Além disso, foram registados valores de Eh entre 25 e 200 mV, que levaram a variações na solubilidade de arsénio em experiências nas quais se adicionou açúcar e água a uma amostra de solo, na proporção 1:1 solo/água, colocada em ambiente anaeróbico. Nesta

experiência foi atribuída a explicação para o aumento de solubilidade do arsénio, à redução simultânea de Fe^{3+} a Fe^{2+} com dissolução subsequente do arsenato férrico (ADRIANO, 1986).

A presença de enxofre nos solos também limita a fitotoxicidade do arsénio visto que, em condições redutoras, a disponibilidade e mobilidade deste elemento tal como a de outros metais é afectada (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; CAMBIER *et al.*, 1999).

O segundo grupo de factores são os que resultam de práticas agrícolas, estando neste grupo, a fertilização dos solos por fósforo e, algumas outras práticas de correcção dos solos. A fertilização com fósforo tem um efeito na disponibilidade do arsénio imprevisível pois que, existem semelhanças químicas entre o fósforo e o arsénio, competindo ambos os elementos pelos mesmos locais de adsorção nos solos. São usadas práticas de correcção dos solos para a redução da toxicidade do elemento para as culturas. Como exemplo, indicam-se práticas agrícolas como o cultivo de plantas tolerantes que assimilam o arsénio, e a mobilização do terreno com alguma profundidade na tentativa de aumentar o número de locais de adsorção do arsénio para obter um efeito de diluição da concentração do arsénio no horizonte superficial do solo (ADRIANO, 1986).

O terceiro e último grupo de factores tem a ver com as causas inerentes às plantas. O arsénio é constituinte da maior parte das plantas, embora não haja evidências de que é essencial para o seu crescimento. Foram testadas adições de arsénio às plantas para avaliar a sua reacção e verificou-se que em pequenas doses, estimulava o crescimento mas, com o aumento da dosagem, as mesmas plantas acabariam por enfraquecer. Quanto à capacidade das plantas para absorverem o arsénio a partir do solo, esta aquisição é feita, como é corrente para a maioria dos elementos, através da água do solo (ADRIANO, 1986). O limite de toxicidade para as plantas em geral é de 2 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; PRATAS, 1996).

Estudos efectuados em áreas mineiras por JUNG *et al.* (1995) em Dalsung na Coreia revelaram a existência de plantas com grande tolerância ao arsénio tendo valores mais elevados nas folhas do que nas sementes. Nestas regiões também se registaram elevadas concentrações de arsénio nos solos e sedimentos, comparativamente ao fundo geoquímico regional. Também em plantas e animais marinhos o arsénio parece poder substituir o azoto e o fósforo nas vias metabólicas, formando complexos organometálicos (HOWARD *et al.*, 1993).

No minério de Neves Corvo o arsénio encontra-se em concentrações que vão desde 15,3 g kg⁻¹ na pirite do minério de cobre rico em Zn, Hg, Ag, Sb e As designado por MH até, 6 mg kg⁻¹ na cassiterite das mineralizações do tipo maciço e rubané de estanho designados por MT e RT (GASPAR, 2002).

Na área em estudo o elemento é analisado nos solos, estevas e sedimentos. Os resultados são apresentados em seguida.

6.3.1. Arsénio nos solos

No sentido de observar o comportamento do arsénio nas amostras de solos colhidos na 1ª e 2ª Campanhas foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.3.1.

Quadro 6.3.1. – Estatísticos sumários dos teores de Arsénio das duas populações de solos que representam a área

As (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	< 5	< 5	4
Máximo	87	297	55
Média aritmética	17,3	20,3	
Média geométrica	13,2	14,8	12
Mediana	12	13	
Moda	6	8	
Variância	233,5	851,4	
Desvio padrão	15,3	29,2	
Dmax(K-S)	0,210402 (p<0,01)	0,296356 (p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,088172 (p<0,15)	0,11745 (p<0,05)	
Solos argilosos teores de referência (KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985)	Média (mg kg ⁻¹) de 4,8 e 12,8 respectivamente		
Solos teor de fundo mundial (ADRIANO, 1986)	7,2		

Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores em média mais elevados de arsénio do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, o que pode dever-se à actividade mineira em Neves Corvo. Os teores de arsénio determinados em Neves Corvo neste estudo, são superiores aos valores de referência citados na bibliografia. Estes, estão compreendidos entre 4,8 e 12,8 mg kg⁻¹, sendo o teor de fundo mundial de 7,2 mg kg⁻¹. No entanto, a comparação de teores deverá ser feita sempre entre solos semelhantes e sujeitos às mesmas condições de clima (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Os valores apresentados por GRIMES *et al.* (1994) para os solos na área de Neves Corvo, são um pouco mais baixos (Quadro 6.3.1) do que aqueles que foram obtidos neste estudo para as duas séries de solos.

Dos estatísticos atrás apresentados observa-se que ambas as populações dos solos se aproximam de uma distribuição lognormal.

A distribuição espacial do arsénio na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.3.1.1 e 6.3.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos em ambas as campanhas, foi escolhida a população de teores de arsénio que apresentava resultados mais elevados para os percentis e esses foram utilizados nas duas cartografias efectuadas. Foram, no caso do arsénio, escolhidos os percentis das amostras de solo colhidos na 2ª Campanha.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

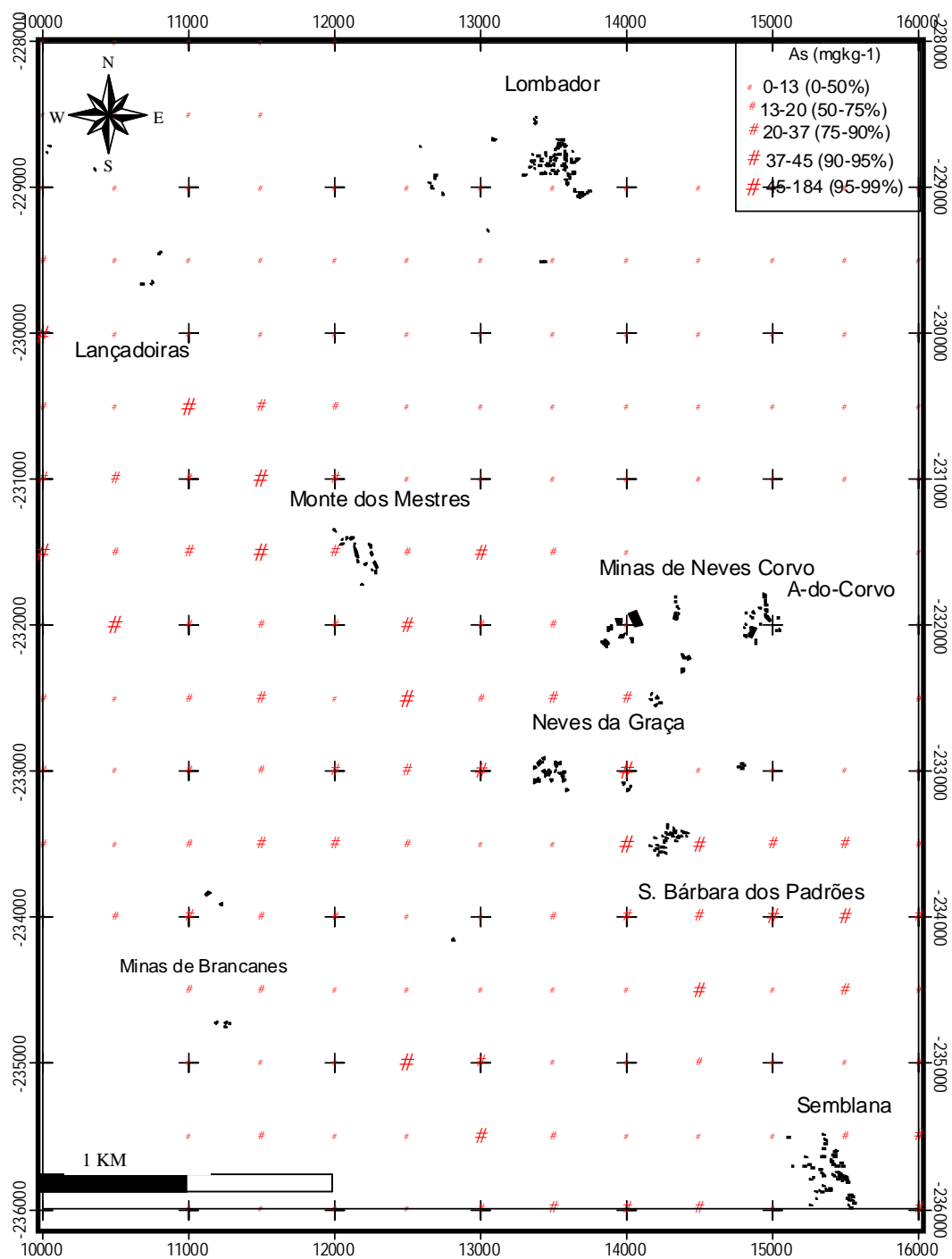


Fig. 6.3.1.1- Representação espacial das classes de percentis do Arsênio (mg kg^{-1}) nos solos colhidos na 1ª Campanha

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

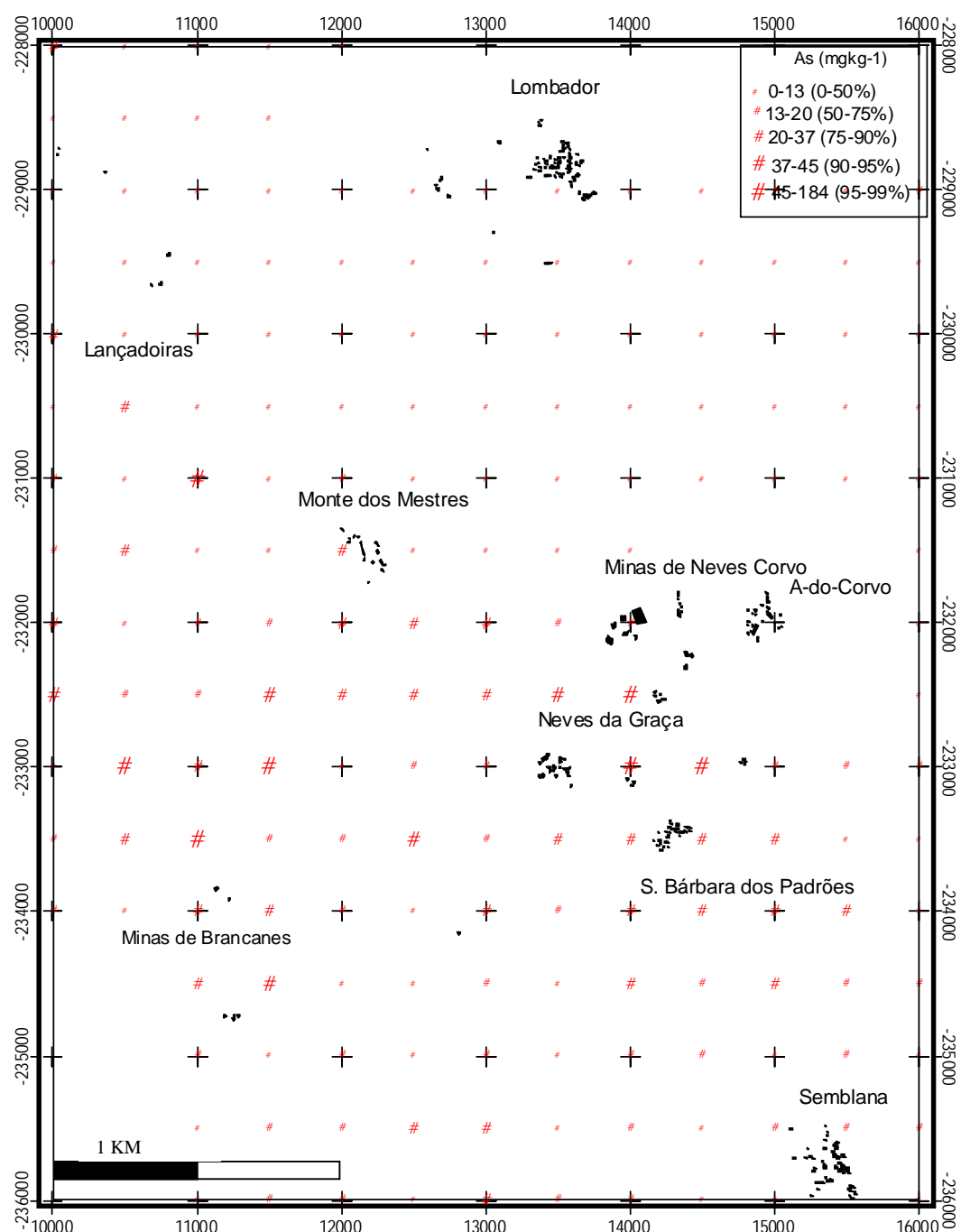


Fig. 6.3.1.2.- Representação espacial das classes de percentis do Arsénio (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

Em ambos os mapas das Figuras 6.3.1.1 e 6.3.1.2 a distribuição do arsénio nos horizontes superficiais dos solos apresenta teores mais elevados nas formações do CVS. As concentrações de arsénio são superiores nas amostras de solos colhidos na 2ª Campanha do que nos solos colhidos na 1ª Campanha. A diferença é mais evidente nas concentrações de arsénio nas proximidades da mina de Neves Corvo, em especial a sul da mina, junto à

Ribeira de Oeiras. Verifica-se que existem também valores elevados a norte da mina de Brancanes. Aparentemente as maiores concentrações de arsénio nas amostras de solos colhidos na 1ª Campanha parecem no geral acompanhar as formações do CVS, embora a W de Semblana existam alguns teores elevados na Formação de Mértola. No entanto, nas amostras colhidas na 2ª Campanha não se observam os teores elevados determinados nas amostras da 1ª Campanha a W de Semblana. A zona a W de Semblana coincide com a localização de um caminho de terra batida, cuja manutenção e até construção, pode ter sido feita no passado com material das escombreyras da Mina de Brancanes, justificando assim os teores mais elevados que foram obtidos.

6.3.2. Arsénio nas estevas

No Quadro 6.3.2 constam os estatísticos básicos do arsénio, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes comparados com os solos colhidos na 2ª Campanha nos mesmos locais e na mesma altura. São ainda apresentados os teores de arsénio nas folhas das estevas e folhas de carvalhos obtidos por GRIMES *et al.* (1994) e, os teores de arsénio nas folhas das estevas obtidos por PRATAS (1996) nas Minas de Borralhal.

Quadro 6.3.2.- Estatísticos dos teores de Arsénio na folha e raíz da esteva e nas amostras do horizonte superficial dos solos

As (mg kg ⁻¹)	Folhas	Raíz	Solo a)	Folhas novas de carvalho e folhas de esteva em Neves Corvo (GRIMES <i>et al.</i> , 1994)	(PRATAS,1996) Folhas de esteva na mina do Borralhal
Média aritm	9,11	1,4	56,3		0,47
Média geom	2,7	0,86	31,3	9,4	
Mediana	1,81	0,78	28,0		0,37
Moda	-----	-----	múltiplas		
Mínimo	0,45	0,18	8,0	<3,5	0,27
Máximo	48,17	6,67	297,0	81	1,36
Variância	222,54	2,95	5646,45		
Desvio Pad	14,92	1,72	75,14		

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se colheram plantas

Os teores de arsénio nas folhas das estevas são mais altos do que os teores encontrados nas raízes das mesmas plantas (Quadro 6.3.2). O valor máximo determinado nas folhas de estevas em Neves Corvo foi de 48,17 mg kg⁻¹ e, nas raízes de 6,67 mg kg⁻¹. Comparando os valores de As obtidos neste estudo com os teores apresentados por GRIMES *et al.* (1994) observou-se que os valores indicados por aqueles autores eram

quase o dobro, ou seja, 81 mg kg^{-1} . No entanto, o autor analisa conjuntamente as folhas de carvalho e as folhas de esteva, e como as duas plantas deverão apresentar comportamentos, em termos de fisiologia vegetal, diferentes, não é possível fazer a comparação com os teores encontrados nas folhas das estevas, deste estudo. Por outro lado os teores determinados por PRATAS (1996), nas folhas de estevas da mina abandonada de Borralhal, mostram que os teores das mesmas em Neves Corvo são significativamente mais elevados. Observando a Figura 6.3.2.1 verifica-se que nas proximidades da mina abandonada de Brancanes, os teores são mais baixos do que nas proximidades da mina de Neves Corvo. Observa-se ainda que os teores nas folhas das estevas nas proximidades da mina de Neves Corvo excedem várias vezes o valor de arsénio apontado como tóxico para as plantas em geral ($48,17 \text{ mg kg}^{-1}$).

Para tentar explicar o facto de os teores em arsénio nas folhas das estevas na Mina de Neves Corvo serem mais elevados do que aqueles que são indicados para plantas de áreas mineiras abandonadas, avançamos o facto de as concentrações de arsénio dissolvido na água e no complexo de troca do solo e, portanto disponíveis para a planta, poderem ser maiores em Neves Corvo do que nas outras minas. Tal explicação baseia-se no facto de, para qualquer elemento o teor total no solo não reflectir a disponibilidade desse elemento para as plantas, devendo a correlação entre o teor do elemento no solo e na planta ser feita com a fracção disponível do solo.

e teores nas mesmas folhas foram consultadas os estudos de ADRIANO (1986) relativamente à mobilidade e disponibilidade do arsénio.

O arsénio total dos solos não reflecte a disponibilidade do arsénio, a correlação deve ser feita com o arsénio disponível nos solos. Assim.

Outras explicações podem também ser avançadas: durante a exploração mineira ocorre possivelmente dispersão de partículas finas que se depositam no horizonte superficial dos solos, nas proximidades da exploração. Estas partículas podem ainda depositar-se na superfície foliar facilitando a assimilação de vários metais entre os quais o arsénio, por parte das folhas das estevas.

KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) e ADRIANO (1986) apresentam valores críticos para o arsénio em folhas de árvores situados entre $2,1$ e $8,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes valores não sendo comparáveis com os das estevas, cujas características são bastante diferentes das espécies arbóreas, são no entanto, a indicação de que algumas das estevas têm teores que

ultrapassam largamente os valores críticos apresentados. Exemplo dessas estevas são, as que foram colhidas nos locais 111A ($12,39 \text{ mg kg}^{-1}$), 113A ($20,6 \text{ mg kg}^{-1}$), 115A ($29,62 \text{ mg kg}^{-1}$), 145A ($42,01 \text{ mg kg}^{-1}$) e 146A ($48,17 \text{ mg kg}^{-1}$).

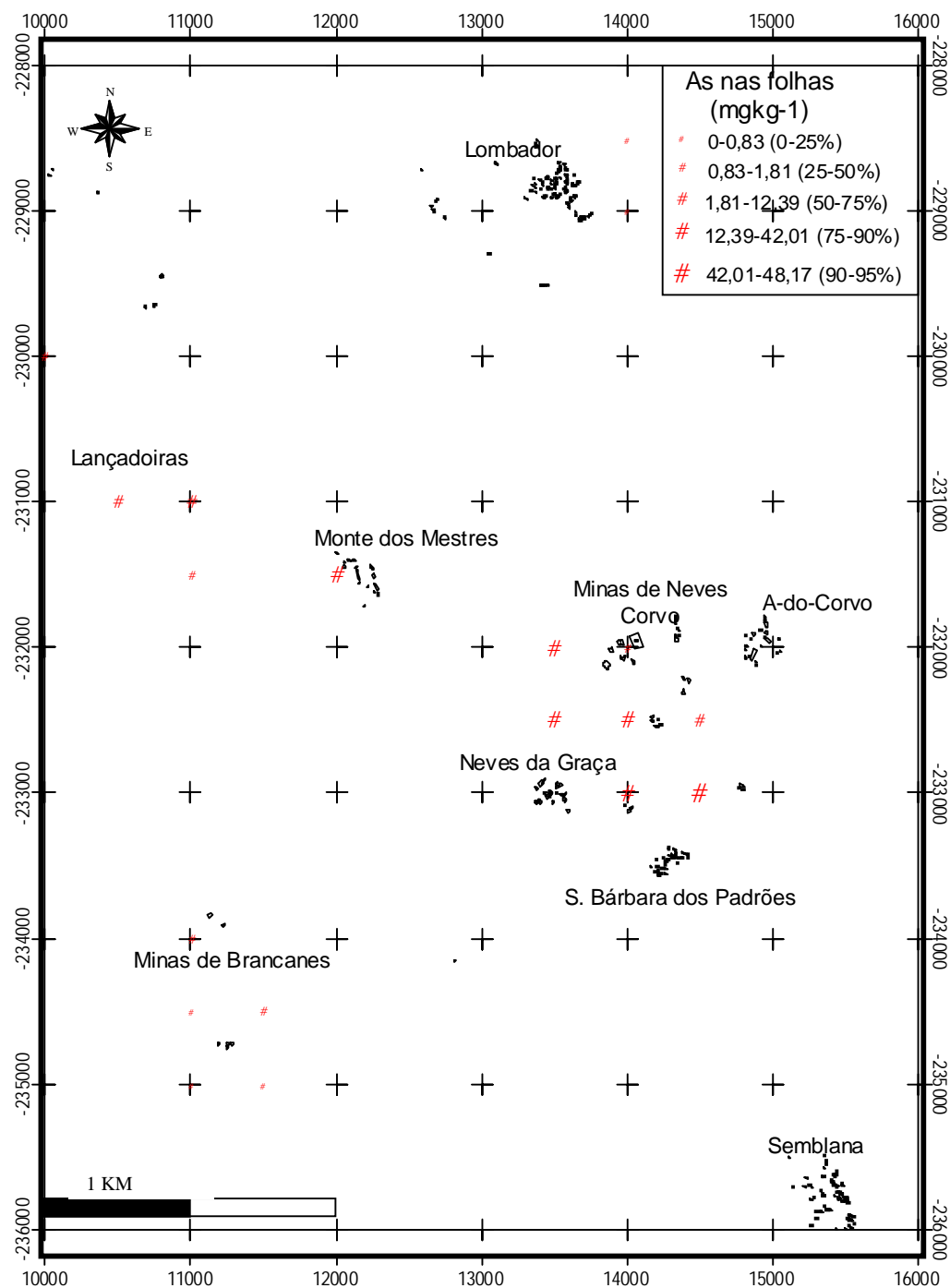


Fig. 6.3.2.1.- Representação espacial das classes de percentis do Arsénio (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas

Na raiz também o arsénio se encontra em muitos casos com valores superiores ao limite de toxicidade para as plantas em geral que é de 2 mg kg^{-1} , com valor máximo de

cerca de $6,67 \text{ mg kg}^{-1}$. O padrão de distribuição espacial do elemento é semelhante ao das folhas o que significa que os valores mais elevados na raiz correspondem possivelmente aos valores mais elevados nas folhas.

Na Figura 6.3.2.2 é apresentada graficamente a relação entre as concentrações de arsénio nas estevas, nas folhas e nas raízes e, as concentrações nos solos onde as mesmas plantas se desenvolveram.

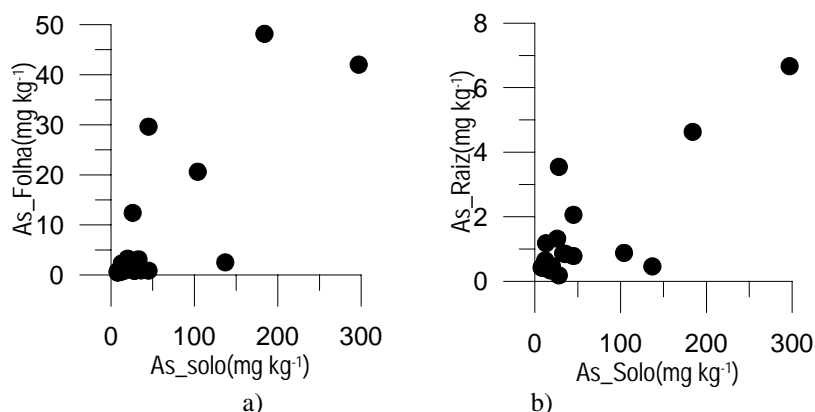


Fig 6.3.2.2 Representação da relação do As solo-folha em a) e solo-raíz em b) respectivamente

Observa-se uma relação aparente entre as concentrações mais elevadas de As nos solos nas folhas e raízes das estevas [Fig. 6.3.2.2 (a) e (b)] o que não se verificou relativamente ao alumínio.

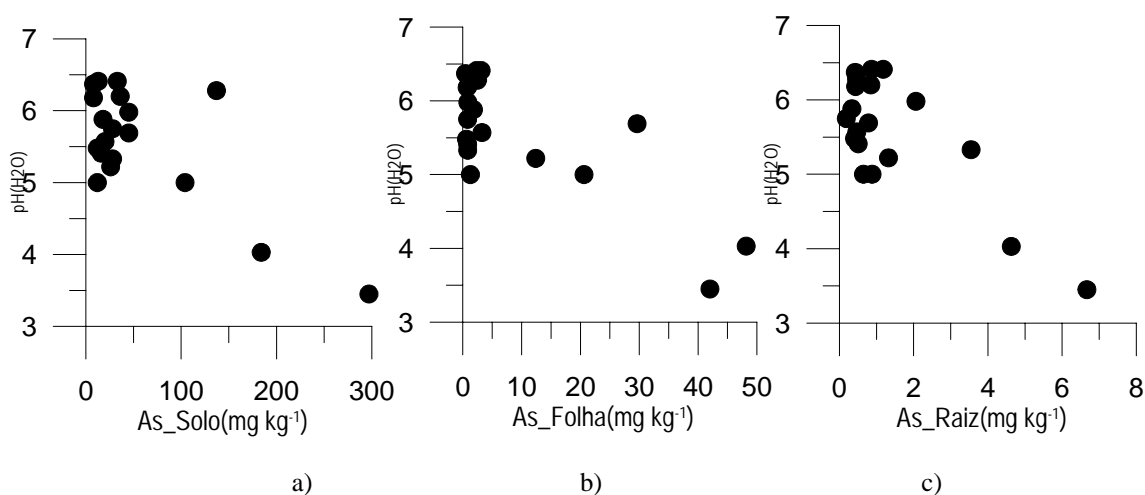


Fig.6.3.2.3 Representação gráfica da relação As-solo e pH no solo em a), As-folha e pH no solo em b) e As-raiz e pH no solo em c)

Nos gráficos da Figura 6.3.2.3 os teores mais elevados de arsénio no solo (a), na folha (b) e na raiz (c) da esteva parecem corresponder a valores de pH mais baixos.

Verificou-se ainda, que as estevas se desenvolviam aparentemente bem, em solos com concentrações de arsénio que chegam a atingir 100 mg kg^{-1} , quando os teores normais em solos não contaminados normalmente não excedem os 10 mg kg^{-1} , excepto em determinados solos agrícolas (ADRIANO, 1986).

Assim, e no sentido de tentar responder a algumas destas questões, foram desenvolvidos estudos de especiação do arsénio nos solos. Para este efeito, foram feitas colheitas de amostras em dois perfis verticais, no horizonte superficial e no horizonte C dos solos e, em sete amostras de solos, apenas do horizonte superficial. A razão da escolha dos locais, já foi explicada no Capítulo 4, não sendo portanto aqui apresentada.

6.3.3. Especiação do Arsénio nos solos, folhas e raiz dos locais 82A e 145A e solos superficiais de 12A, 132A, 134A, 137A, 159A, 174A e 195A

O termo especiação é utilizado para uma variedade de análises desde, a determinação de espécies bem definidas, estados de oxidação dos elementos, de compostos organometálicos, ou ainda, formas de elementos que sejam definidas como disponíveis ou móveis, ou formas que correspondem aos elementos fixados ou coprecipitados em fases sólidas. Segundo HETLAND *et al.*(1991), in QUEVAUVILLER (1998), especiação é “*a specific form (monoatomic or molecular) or configuration in which an element can occur, or a distinct group of atoms consistently present in different matrices*”. Devido a esta diversidade de conceitos, houve necessidade de os especialistas começarem a restringir o termo a formas bem definidas dos elementos químicos.

No passado recente, este tipo de análises para a determinação de espécies de elementos adquiriu grande importância porque os especialistas chegaram à conclusão que determinadas espécies de elementos como o As, Hg e Sn apresentam elevada toxicidade. Nomeadamente, o impacto dos elementos As, Hg e Sn no ambiente marinho foi já sujeito a uma directiva comunitária (Directiva 76/464/EEC). Este impacto reflecte-se por exemplo pela entrada de determinadas espécies químicas, como o As(III), Cr(VI) e Se(VI), na cadeia alimentar afectando a comunidade biota, nomeadamente o Homem. Assim, esta metodologia foi considerada uma ferramenta indispensável no estudo da biogeoquímica

dos elementos traço (QUEVAUVILLER, 1998).

Dependendo da espécie na qual se apresenta, o arsénio tem maiores ou menores índices de toxicidade (CHATTERJEE *et al.*, 1995). As formas mais tóxicas são o As(III) e As(V) sendo o arsénio elementar o menos tóxico por ser o menos móvel. A forma de As(III) é cerca de 60 vezes mais tóxica do que a forma As(V) e, ambas são cerca de 100 vezes mais tóxicas do que algumas espécies organometálicas (BURGUERA *et al.*, 1991; BARRA *et al.*, 2000a e b). Além disso, as formas As(III) e As(V) apresentam consideráveis diferenças de mobilidade e biodisponibilidade entre si (ADRIANO, 1986; QUEVAUVILLER, 1998). A química ambiental do arsénio é pois complexa visto haver grandes diferenças de comportamento entre os compostos de origem natural e antrópica, sendo que a metilação é o processo bioquímico mais observado no ambiente. O arsénio inorgânico pode ser convertido em formas metiladas as quais sendo solúveis são libertadas no meio aquoso, possibilitando assim ao arsénio a passagem a uma fase disponível, nomeadamente, para entrar na cadeia alimentar.

No caso em estudo, foi determinado o As(III) e o arsénio total inorgânico. O arsénio inorgânico representa a soma de As(III) com As(V). O arsénio inorgânico total foi determinado como As(III), pois o As(V) presente nas amostras foi reduzido com KI em meio fortemente ácido a As(III). O As(V) é determinado por diferença entre o arsénio inorgânico total e o As(III). A explicação da metodologia de análise pode ser lida em pormenor no ANEXO 3. Nos perfis 82A e 145A e, para reforçar as observações foi determinado o Carbono Orgânico Total (COT).

Nas Figuras 6.3.3.1, 6.3.3.2 e 6.3.3.3 constam as concentrações respectivamente de, As(III), As(V) e As total inorgânico. Estas formas de arsénio são apresentadas para as amostras dos solos do horizonte superficial (12A, 132A, 134A, 137A, 159A, 174A e 195A) e, para os perfis verticais 82A e 145A, compostos por amostras do horizonte C (colhidos na base do perfil) e amostras do horizonte superficial, para a raíz e folhas das estevas desenvolvidas nesses solos.

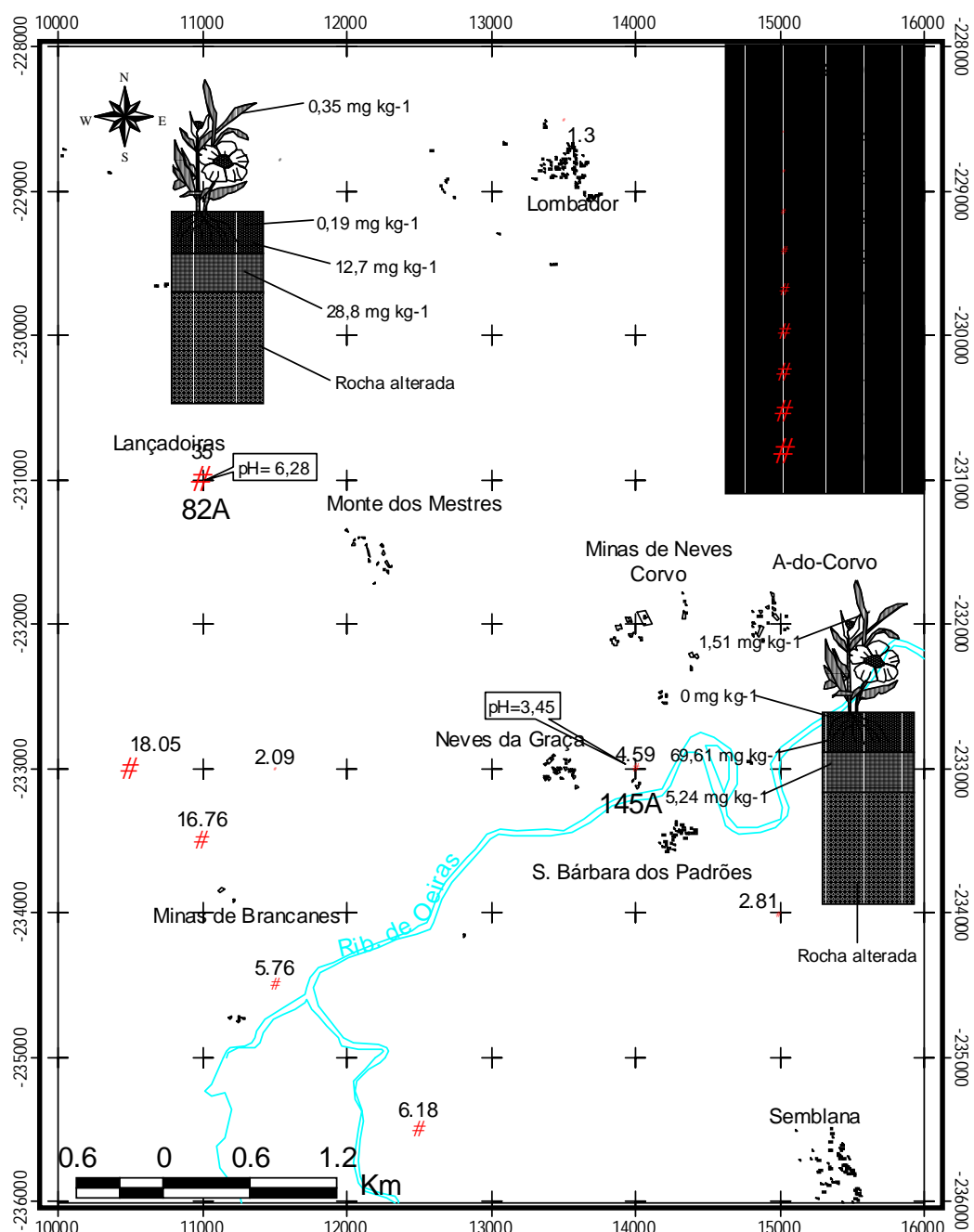


Fig. 6.3.3.1. - Representação espacial da forma As(III) em alguns solos superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg^{-1})

A forma As(III), mais tóxica, ocorre em concentrações mais elevadas na amostra do solo 145A, com $69,61 \text{ mg kg}^{-1}$, do que nos outros locais incluindo o local 82A onde se encontra o outro perfil vertical (Figura 6.3.3.1). No local 145A, o solo superficial apresenta o valor mais baixo de pH (3,45) e COT é de $116,4 \text{ g kg}^{-1}$, sendo o COT para o horizonte C de $7,4 \text{ g kg}^{-1}$. Além disso, o perfil 145A apresenta uma concentração de As(III) cerca de 13 vezes superior no horizonte superficial relativamente ao horizonte C. Relativamente às

plantas e para o mesmo perfil 145A, o As(III) não está presente nas raízes concentrando-se na totalidade ao nível das folhas ($1,51 \text{ mg kg}^{-1}$). No perfil 82A onde o pH do solo superficial é de 6,28 e o COT de $35,5 \text{ g kg}^{-1}$, a concentração do As(III) no horizonte C apresenta o dobro da concentração do As(III) no horizonte superficial. No horizonte C da amostra 82A, o teor em As(III) é de $28,8 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o COT de $7,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

Na esteva desenvolvida no local 82A a forma As(III), ao contrário do que se verifica no perfil 145A, também se encontra nas raízes ($0,19 \text{ mg kg}^{-1}$) e, corresponde ao dobro da concentração existente nas folhas. O solo de pH quase neutro (82A) parece não facilitar a absorção do As(III) pela raiz, provavelmente por as formas de arsénio no solo serem menos disponíveis para esse valor de pH. Por este facto, a concentração do As(III) nas estevas (raiz e folha) desse local, é inferior à determinada para as plantas do local 145A.

A forma As(V) apresenta no perfil 82A concentração máxima nas amostras de solo superficial, com 35 mg kg^{-1} . Registam-se ainda valores elevados nos solos situados a N da Mina de Brancanes. O As(V) no local 82A não se encontra nas estevas, ao contrário do local 145A onde esta forma do arsénio ocorre nas estevas, embora em maior quantidade nas raízes do que nas folhas, respectivamente $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$.

A concentração de As(V), no horizonte superficial do solo no perfil 82A é a mais elevada de todas as amostras. No perfil 145A a concentração em As(V) no horizonte C do solo é nula e no horizonte superficial é apenas de $4,59 \text{ mg kg}^{-1}$, ou seja, um teor cerca de 10 vezes menor do que o do perfil 82A, e para o mesmo horizonte.

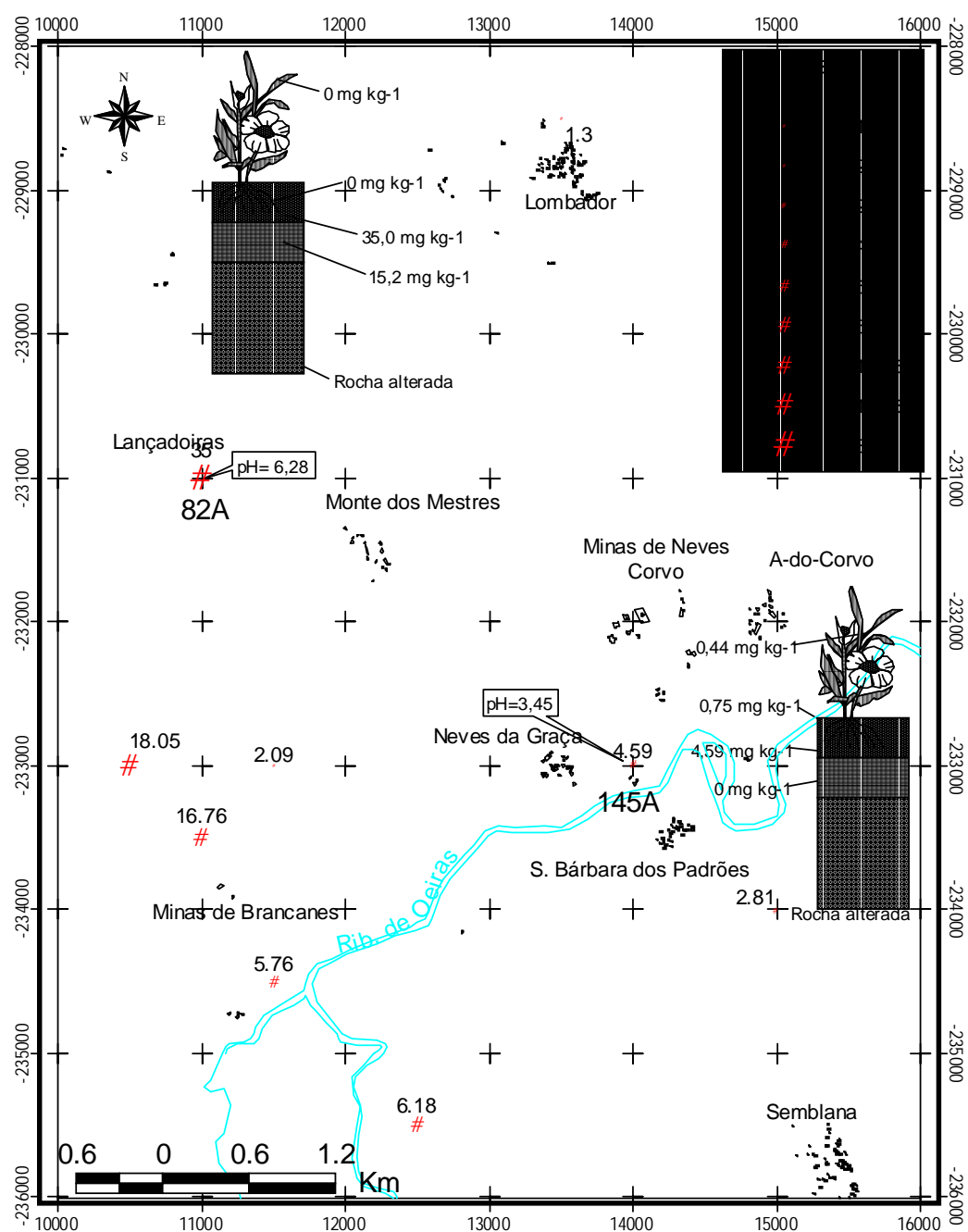


Fig. 6.3.3.2 Representação espacial da forma As(V) em alguns solos superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg⁻¹)

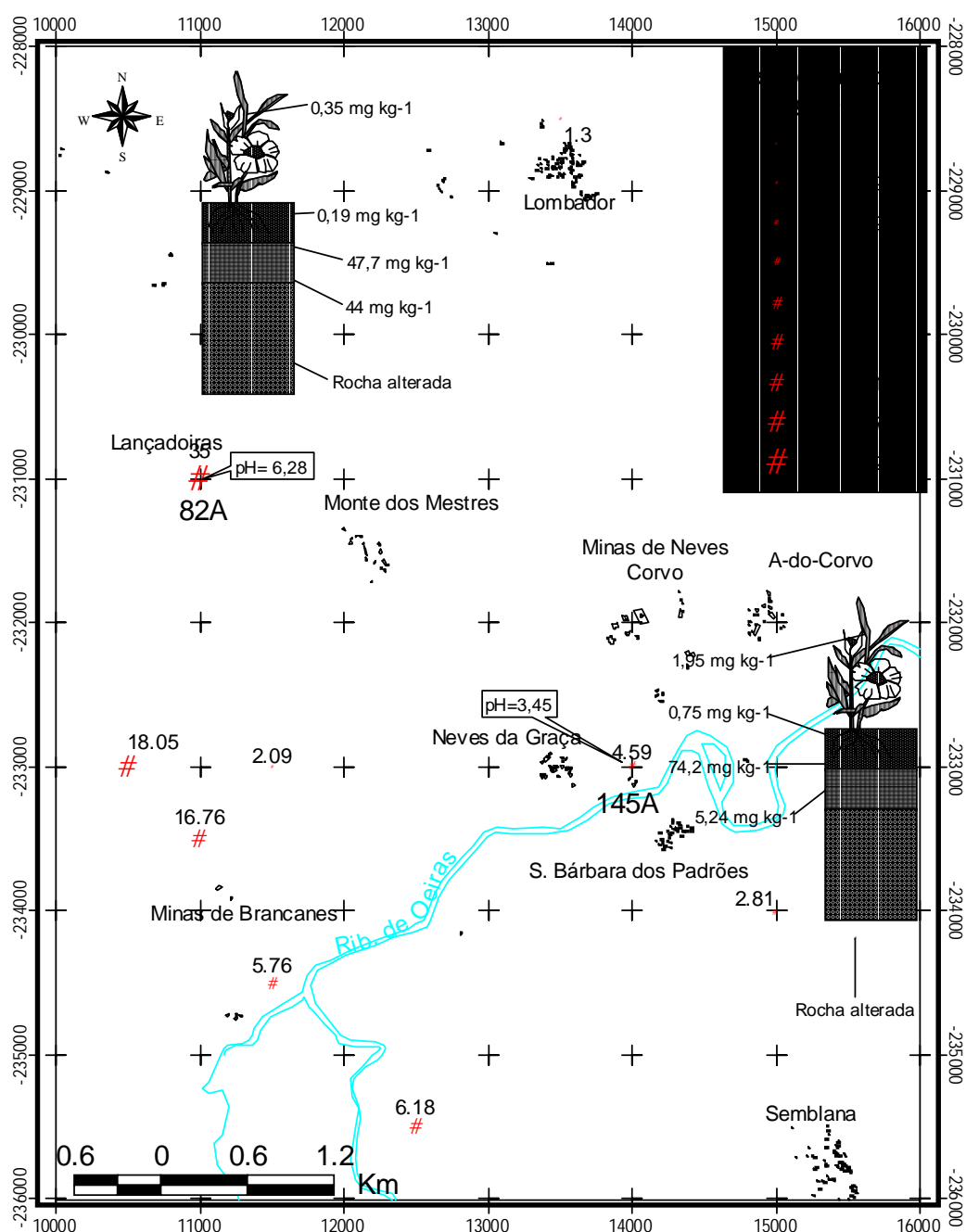


Fig. 6.3.3.3. - Representação espacial da forma As (total inorgânico) em alguns solos superficiais e em dois perfis verticais nos locais 82A e 145A (mg kg^{-1})

A maior acidez e a quantidade de matéria orgânica no solo parecem favorecer a forma As(III) relativamente à forma As(V).

Comparando o valor do arsénio total nos solos, que engloba todas as espécies de arsénio, orgânicas, inorgânicas e elementar, com o teor de arsénio inorgânico total verifica-se que, todas as amostras dos horizontes superficiais dos solos contêm mais de 60% de

arsénio em formas orgânicas ou elementares, observando-se uma amostra de solo com cerca de 81%, e três amostras com 75%. Ou seja, o solo 137A com 17 mg kg^{-1} de arsénio inorgânico total e 73 mg kg^{-1} de arsénio orgânico e/ou elementar e, os outros três solos, 145A, 174A e 195A contêm respectivamente, $74,2 \text{ mg kg}^{-1}$, $10,97 \text{ mg kg}^{-1}$ e $8,69 \text{ mg kg}^{-1}$ de arsénio inorgânico total e 297 mg kg^{-1} , 45 mg kg^{-1} e 35 mg kg^{-1} respectivamente, de arsénio orgânico e/ou elementar. Estas observações parecem confirmar os resultados de ADRIANO (1896) que refere que, cerca de 90% do arsénio ocorrido na fracção argilosa dos solos se encontra sob formas organometálicas.

As correlações obtidas entre os valores de pH dos solos superficiais e as concentrações em arsénio inorgânico total, não são muito nítidas, no entanto, a concentração mais elevada em arsénio corresponde ao pH mais baixo (Figura 6.3.3.4). Fazendo a comparação das formas As(III) e As(V) com o pH separadamente, verifica-se que apesar de tudo, a correlação do As(III) com o pH é a melhor ($R=-0,77$). Como o As(III) é cerca de 4 a 10 vezes mais solúvel do que o As(V) ($R=0,51$) (ADRIANO, 1986), quaisquer oscilações de pH influenciam mais facilmente aquela forma de arsénio.

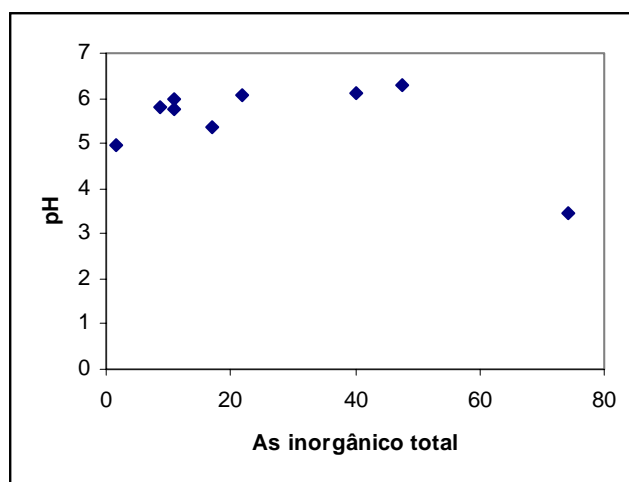


Fig. 6.3.3.4 - Diagrama binário entre o As inorgânico nos horizontes superficiais dos solos e o pH dos mesmos solos

Se fizermos a comparação do COT presente no horizonte superficial e no horizonte C entre os perfis 145A e 82A, verificamos que a matéria orgânica se concentra, como é normal, nos horizontes superficiais. Assim, os processos de metilação do arsénio dar-se-ão preferencialmente nos horizontes superficiais dos solos onde o COT é mais elevado. Deste modo, a presença de grandes quantidades de arsénio orgânico nestes horizontes dos solos pode ser justificada pela presença de matéria orgânica.

Nas estevas a percentagem de arsénio inorgânico relativamente ao arsénio total é ainda menor, em particular para as folhas, situando-se em 14 e 5% respectivamente para as amostras 82A e 145A. Para as raízes as percentagens são ligeiramente mais altas, 41 e 11% respectivamente. Assim, pode concluir-se que o arsénio absorvido pelas estevas é transformado em formas orgânicas tal como acontece nos organismos animais onde as formas inorgânicas de arsénio sofrem metilação podendo ser potencialmente eliminadas pela urina (BARRA *et al.*, 2000b). Outra possibilidade prende-se com o facto de o As poder ainda ser absorvido já sob formas orgânicas solúveis presentes no horizonte superficial do solo, onde as percentagens em formas orgânicas e elementares de arsénio são elevadas, respectivamente 65% e 75% para os dois locais 82A e 145A.

O teor em arsénio total presente nas folhas das estevas é em geral elevado. Quando se analisam as formas inorgânicas de arsénio, As(III) e As(V) a sua soma não ultrapassa o valor limite de toxicidade do arsénio, ou seja, 2 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS, *et al.*, 1985; PRATAS, 1996). Assim, no local 145A o arsénio total nas folhas da esteva atinge $42,01 \text{ mg kg}^{-1}$ e nas raízes $6,66 \text{ mg kg}^{-1}$, sendo o arsénio inorgânico respectivamente, $1,95 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,75 \text{ mg kg}^{-1}$. No local 82A os níveis de arsénio inorgânico e arsénio total no solo são menores, embora o valor determinado nas folhas ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de arsénio total), seja aqui já superior ao limite de toxicidade.

Os resultados obtidos para as plantas indicam ainda que, há translocação do arsénio da raiz para as folhas o que é traduzido não só em termos do arsénio total que é cinco a seis vezes superior nas folhas mas também do arsénio inorgânico, que é também mais abundante nas folhas do que na raiz, nomeadamente, as formas de As(III) que correspondem a mais de 77% do As inorgânico total.

Assim, de acordo com os resultados obtidos, conclui-se que, a esteva é uma espécie tolerante a elevados teores de arsénio absorvidos, tendo provavelmente desenvolvido mecanismos de defesa à toxicidade do elemento, nomeadamente com a absorção preferencial de formas orgânicas.

6.3.4. Arsénio nos sedimentos

No Quadro 6.3.4 estão alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de distribuição do arsénio nos sedimentos da área em estudo.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.3.4. – Representação dos teores de Arsénio nos sedimentos de Neves Corvo e os teores de sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
As (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	FERREIRA, 2000
Mínimo	6	2
Máximo	121	2234
Média aritmética	19,9	22
Média geométrica	13,9	8
Mediana	10	9
Moda	7	
Variância	498,9	
Desvio padrão	22,3	110
Dmax(K-S)	0,266942 (p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,193023(p<0,05)	
Média aritmética de sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) =11		

O arsénio nos sedimentos ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal. A concentração de fundo do País para o arsénio em sedimentos de corrente originados em litologias de metassedimentos é de 11 mg kg⁻¹, cerca de metade dos valores médios encontrados em sedimentos deste estudo. No entanto, a média aritmética dos teores de arsénio independentemente da litologia, para o País, é o dobro daquela que foi calculada para os sedimentos de corrente com origem em litologias de metassedimentos, sendo estes semelhantes aos encontrados neste estudo. As concentrações de arsénio presentes nos sedimentos da área em estudo são em média inferiores às concentrações do elemento nos horizontes superficiais dos solos.

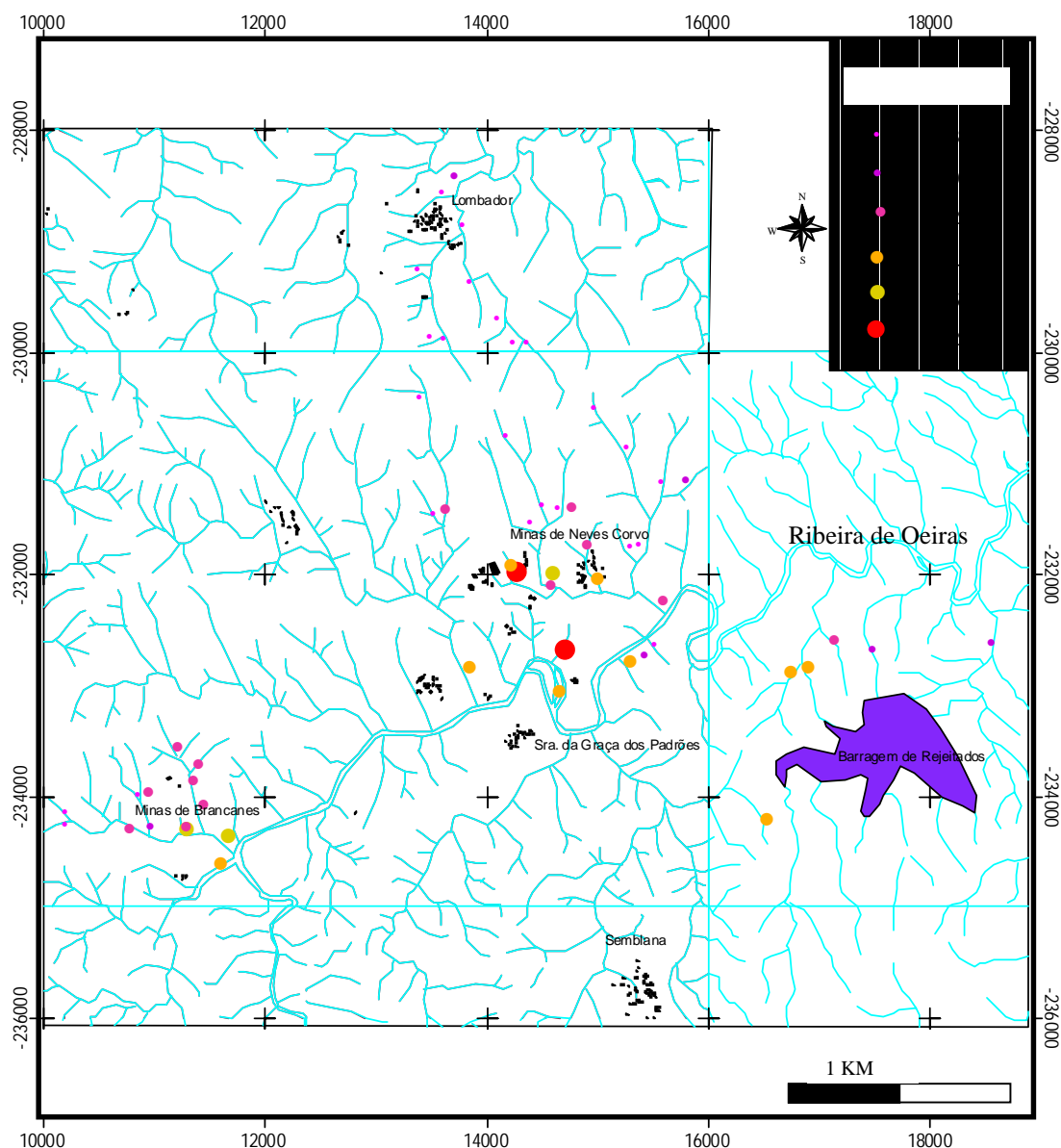


Fig. 6.3.4.1. - Representação espacial dos percentis do Arsénio (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

Na Figura 6.3.4.1 é apresentada a cartografia dos percentis do arsénio nos sedimentos nas áreas amostradas. Nas áreas mineiras de Neves Corvo e Brancanes é onde se encontram os teores mais elevados em arsénio nos sedimentos, na zona do Lombador os teores são mais baixos. Na proximidade da Barragem de Rejeitados da Mina de Neves Corvo e, em Cerro da Mina os valores de arsénio também são elevados.

É nos sedimentos junto à Ribeira de Oeiras, que as concentrações são mais elevadas. Estas concentrações podem ser justificadas com a proximidade à exploração mineira, no entanto outros factores assumem alguma importância se pensarmos que estes sedimentos podem conter neste local alguma quantidade de matéria orgânica, e que assim,

esta seja responsável pela fixação do arsénio nestes materiais. Uma amostra de sedimentos que registou uma elevada concentração de arsénio, encontra-se numa linha de água nas proximidades do acesso à principal entrada de veículos na mina, o que pode dever-se a dispersão de materiais a partir desses veículos. Como já foi referido, o minério apresenta concentrações bastante elevadas de arsénio.

6.4. Cu - COBRE

O cobre é um elemento de transição do Grupo 11 da Tabela Periódica. É um metal dúctil sendo o segundo metal com mais alta condutividade térmica e eléctrica logo a seguir à prata. A utilização do cobre é conhecida na manufactura de artefactos desde as antigas civilizações. Na Natureza o cobre é bem distribuído ocorrendo em dois estados de oxidação (I e II). No estado de oxidação II o cobre é isomórfico com o Zn, Mg e Fe, ocorrendo em minerais como a cuprite (Cu_2O), malaquite [$\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$], azurite [$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$], calcopirite (CuFeS_2), e bornite (Cu_5FeS_4). De todas estas ocorrências é na calcopirite que o cobre ocorre em maior quantidade.

A cor do cobre nativo é castanha avermelhada e, apresenta aspecto verde quando alterado na crosta de meteorização devido ao contacto com o ar.

As ocorrências geoquímicas naturais do cobre são com: Pb, Zn, Cd, Ag, Fe e Sb em depósitos de sulfuretos maciços vulcanogénicos; com Mo, Terras Raras, e Fe em depósitos tipo pórfiro cupríferos; com Pt, Ni e Cr em depósitos ultrabásicos de Pt; e com Ag, Zn, Pb Mo e Co em depósitos de cobre em xistos. O cobre pode ainda ocorrer em piroxenas, anfíbulas, magnetite e biotite substituindo catiões bivalentes.

Na área mineira de Neves Corvo, GRIMES *et al.* (1994) identificaram as maiores concentrações de cobre ($>130 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo o valor máximo registado de 920 mg kg^{-1}) em rochas nas proximidades de A-do-Neves e em rochas por cima dos jazigos de Graça e Zambujal. As mineralizações cupríferas apresentam aí concentrações que podem ser superiores a 2 g kg^{-1} de cobre.

Segundo ADRIANO (1986) a concentração média mundial de cobre nos solos é de 30 mg kg^{-1} numa amplitude média entre 2 e 250 mg kg^{-1} . No entanto, KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) indica valores entre 6 a 60 mg kg^{-1} sendo os mais elevados para solos ferralíticos e os mais baixos para solos arenosos e orgânicos. Os níveis de cobre considerados como contaminação do elemento nos solos, chegam a atingir em algumas

regiões, onde os solos suportam instalações industriais, cerca de 3500 mg kg^{-1} , enquanto que, em solos sujeitos a agricultura, as concentrações de cobre atingem 1500 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Nos solos o cobre ocorre adsorvido na superfície dos minerais argilosos, nos óxidos de Fe, Al e Mn e na matéria orgânica. Os teores do cobre nos solos disponíveis para as plantas podem variar num solo agrícola entre $0,1$ e 10 mg kg^{-1} sendo a correspondente concentração em cobre total entre 1 e 50 mg kg^{-1} (ADRIANO, 1986).

Segundo KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) os processos que controlam a fixação do cobre nos solos são, nomeadamente: adsorção, coprecipitação, complexação orgânica, e fixação microbiana. Alguns destes processos são ainda controlados pelo pH.

No entanto, os valores mais elevados de adsorção com possível fixação têm sido registados para os óxidos de ferro (cristalinos e não cristalinos) e manganês, minerais argilosos e hidróxidos de alumínio.

Geralmente o cobre é um elemento com pouca mobilidade nos solos, no entanto, os solos ácidos com baixo teor em matéria orgânica podem ser uma excepção. O cobre tende a acumular-se no horizonte superficial dos solos, o que se deve nomeadamente, a emissões de gases industriais, que podem transportar metais pelo ar e depositar estes mesmos metais na camada superficial dos solos, podendo ainda dever-se à utilização de fungicidas e aditivos correctores nos solos.

A fixação do cobre na matéria orgânica ocorre através de complexação do elemento pelos ácidos húmicos e ácidos fúlvicos que permitem pela sua presença a retenção do cobre nos solos. Esta retenção do cobre dá-se em particular no seu horizonte superficial, onde estes compostos ocorrem preferencialmente. Os complexos metálicos com os ácidos fúlvicos, são mais facilmente solubilizados do que os complexos com os ácidos húmicos, visto que, os ácidos fúlvicos são solúveis para uma amplitude grande de valores de pH do meio. Além disso, a complexação com os ácidos fúlvicos é mais eficiente (ADRIANO, 1986).

Estudos mais recentes, CHRISTL *et al.*, (2001) estudaram a influência dos ácidos fúlvicos em presença de NaNO_3 na adsorção do Cu(II) na superfície de partículas de hematite em diferentes condições de pH e concluíram que os ácidos fúlvicos promovem a adsorção de Cu(II) na superfície da hematite. Assim, a interacção entre a matéria orgânica e a superfície dos óxidos de Fe através de catiões metálicos deve ser tida em consideração

quando se aplicam modelos de complexação em solos e sedimentos que contêm óxidos e matéria orgânica. Por outro lado, MORTON *et al.* (2001) estudaram em laboratório a possibilidade de, com variações nas condições de pH, haver reversibilidade nos processos de adsorção do cobre na superfície das argilas e, concluíram que nos espaços intercamada como seria de esperar a adsorção era reversível. Porém, nos locais de adsorção situados na superfície externa das argilas do tipo montmorilonite a adsorção era irreversível em superfícies inferiores a 20 $\mu\text{moles/g}$ de argila para $\text{pH}=4,2$ e, em superfícies superiores a 50 $\mu\text{moles/g}$ a irreversibilidade faz-se sentir a $\text{pH}=6,8$.

O cobre é um dos sete micronutrientes a par com Zn, Mn, Fe, B, Mo e Cl, essenciais na nutrição das plantas em geral, sendo necessário em pequenas quantidades. Estas quantidades são adequadas ao normal crescimento das plantas e situam-se entre 5 e 20 mg kg^{-1} . Quantidades inferiores a 4 mg kg^{-1} nos solos são consideradas geradoras de deficiência em cobre para as plantas, enquanto que teores maiores do que 20 mg kg^{-1} são considerados níveis de toxicidade. Quando existe toxicidade relativamente ao cobre na planta, esta pode ser afectada ao nível dos processos de fotossíntese, respiração, metabolismo do azoto, da sua relação com a água, no metabolismo das paredes da célula, na produção de sementes (nomeadamente na produção de polén).

A deficiência de cobre nas plantas traduz-se ainda e essencialmente pela sua fraca resistência às doenças, com evidências no enfraquecimento dos tecidos mais novos. As deficiências são mais comuns como seria de esperar em solos com fraca capacidade de retenção de cobre como por exemplo solos muito permeáveis, solos ácidos e, solos altamente fertilizados com azoto, fósforo e zinco. Uma vez absorvido pelas plantas o cobre é pouco translocado dentro da própria planta (ADRIANO, 1986).

As formas de cobre absorvidas pelas raízes são essencialmente formas de iões complexos podendo no entanto penetrar nas células sob formas dissociadas e, o seu movimento na planta depende muito das necessidades desta (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Do ponto de vista bioquímico o cobre é o terceiro elemento metálico mais abundante no corpo humano seguido do ferro e do zinco. Ocorre também em todas as outras formas de vida e tem um papel importante no metabolismo das enzimas (COTTON *et al.*, 1999). As funções bioquímicas indicam que o cobre está envolvido em mecanismos de resistência a doenças como a instalação de fungos, embora no caso das plantas,

concentrações muito elevadas de cobre possam também dar origem a doenças determinadas pelo excesso do elemento.

As plantas podem no entanto acumular grandes quantidades de cobre e quando estas fazem parte da cadeia alimentar do Homem podem representar riscos para a saúde pública (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Estudos feitos em diversas áreas mineiras mostram, para várias espécies de plantas, que a presença anómala de cobre nos solos se reflete ao nível das várias partes da planta e é ainda função dos diversos estados de maturação ou de floração da planta (HENRIQUES *et al.*, 1991; FARAGO *et al.*, 1992; GRIMES *et al.*, 1994; PRATAS, 1996; ALVARENGA, 1997). Caso extremo de tolerância ao elemento por parte de uma planta, foi determinado na Zâmbia ao que os autores chamaram “Zambian copper flower”, planta da espécie *Becium centraliafricanum* (*B. homblei*) capaz de tolerar no solo onde se desenvolve quantidades de $15\,000\text{ mg kg}^{-1}$ de cobre (BRUMMER *et al.*, 1999). Neste estudo na área mineira de Neves Corvo as concentrações encontradas nos solos, estevas e sedimentos serão apresentadas em seguida.

6.4.1. Cobre nos solos

No sentido de observar o comportamento do cobre nas amostras de solos colhidos das duas campanhas, foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.4.1.

Quadro 6.4.1. – Estatísticos sumários de Cobre das duas populações de solos que representam a área

Cu (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	6	11	4
Máximo	473	6138	140
Média aritmética	35,3	165,4	
Média geométrica	23,6	56	27
Mediana	20	43	
Moda	14	23	
Variância	2304,8	349836	
Desvio padrão	48	591,5	
Dmax(K-S)	0, 272042(p<0,01)	0,39705(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,135931(p<0,01)	0,13593 (p<0,01)	
(KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985) Solos argilosos UK média (mg kg ⁻¹)			
37			
Solos teor de fundo mundial			30
Solos de xisto (vários países) (mg kg ⁻¹) (ADRIANO, 1986)			
(FARAGO <i>et al.</i> , 1992) média aritm. em Neves Corvo			29-255
(ALVARENGA, 1997) solos de Aljustrel			Min-Máx 20-1444
(PRATAS, 1996) (média na mina do Borralhal)			263,8

Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores bastante mais elevados de cobre do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, o que se deve à exploração do cobre em Neves Corvo. Os teores de cobre nos solos colhidos na 2ª Campanha são superiores aos dos solos de referência da bibliografia, isto é, variam entre 11 e 6138 mg kg⁻¹ sendo em média, entre 56 e 165 mg kg⁻¹ e, os teores de referência estão compreendidos entre 2 e 250 mg kg⁻¹ com teores médio de 30 mg kg⁻¹ citados em ADRIANO (1986) e, 6 a 60 mg kg⁻¹ citados em KABATA-PENDIAS *et al.* (1985). Os teores de cobre nas amostras de solos colhidos na 1ª Campanha variam entre 6 e 473 mg kg⁻¹ sendo mesmo assim superiores aos teores de referência da bibliografia, embora o teor médio seja apenas ligeiramente superior à média citada por ADRIANO (1986).

Os valores apresentados por GRIMES *et al.* (1994) para os solos na área de Neves Corvo, são um pouco mais baixos do que os valores encontrados neste estudo (Quadro 6.4.1.). Esta diferença deve-se essencialmente ao tipo de solução extractante usada visto que no trabalho de GRIMES *et al.* (1994) os elementos foram extraídos dos solos com ácido clorídrico enquanto que no caso presente a extracção foi feita com uma conjugação de quatro ácidos, sendo portanto uma extracção mais completa do que a de GRIMES *et al.* (1994). Por outro lado, este autor colheu as amostras de solo a uma profundidade superior à profundidade de colheita neste estudo e, segundo ADRIANO (1986) e KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) o cobre tende a concentrar-se pelas razões já apontadas anteriormente, nas camadas superficiais dos solos. Das colheitas feitas por FARAGO *et al.* (1992) nos solos em Neves Corvo foram determinados teores entre 29 e 255 mg kg⁻¹, sendo o valor médio de cerca de 61,4 mg kg⁻¹. As amostras de FARAGO *et al.* (1992) foram colhidas a profundidade superior à praticada neste estudo, sendo também os teores em Cu inferiores aos obtidos neste trabalho.

Nos solos de Aljustrel, os teores mínimos e máximos de cobre são respectivamente, 20 e 1444 mg kg⁻¹ (ALVARENGA, 1997), estes valores são pois bastante próximos dos de Neves Corvo.

Dos estatísticos atrás apresentados observa-se que tanto a população de solos colhidos na 1ª como na 2ª campanhas se aproximam de uma distribuição lognormal.

A distribuição espacial do cobre na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.4.1.1 e 6.4.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos em ambas as

campanhas foi escolhida a população de teores de cobre que apresentava percentis mais elevados e esses foram utilizados nas duas cartografias. Foram neste caso escolhidos os percentis das amostras de solo colhidos na 2ª Campanha.

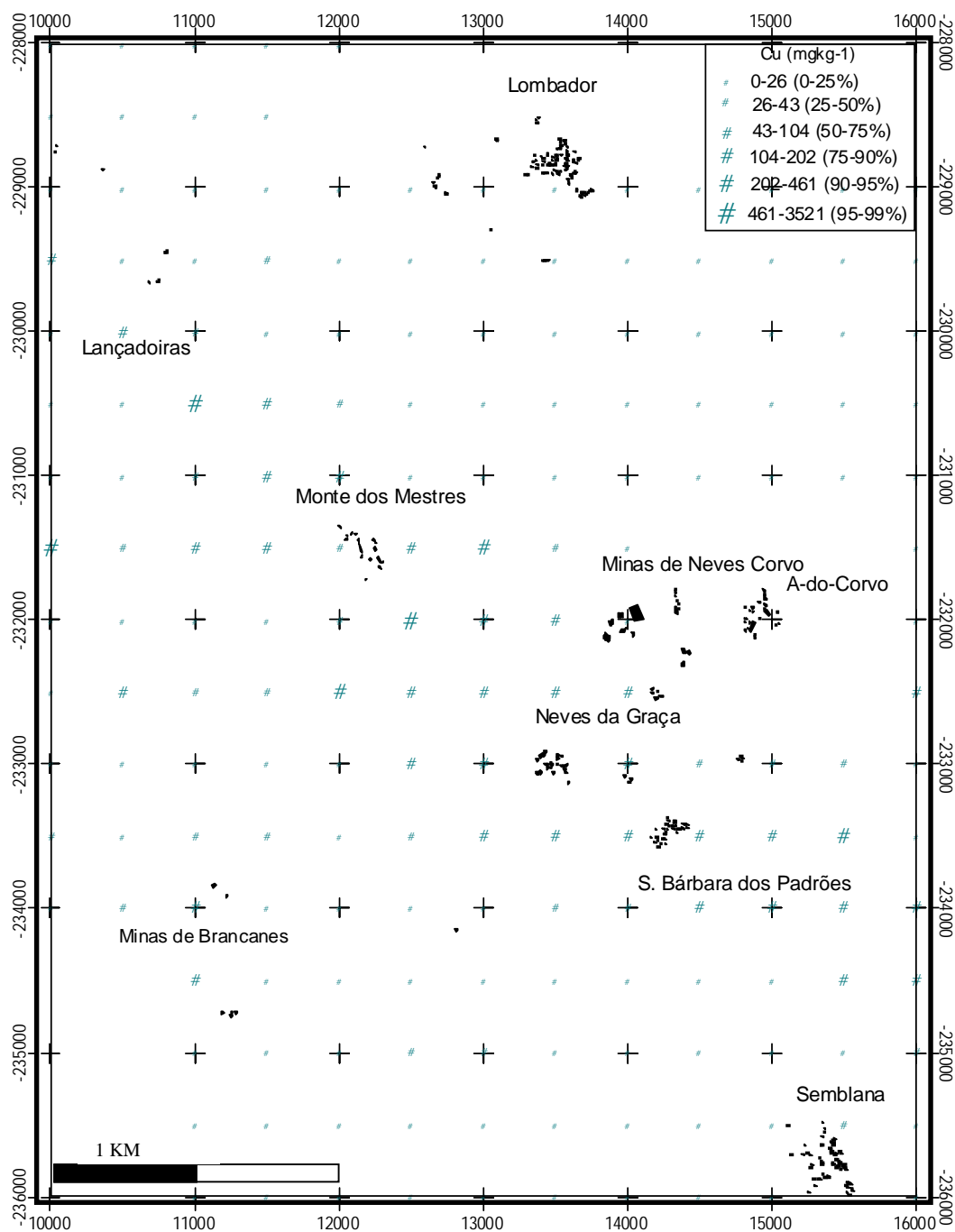


Fig. 6.4.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg⁻¹) nos colhidos na 1ª Campanha

Na Figura 6.4.1.1 observa-se uma distribuição aproximadamente NW-SE dos valores mais elevados, acompanhando as formações do CVS (Figura 3.1.2). Nestas

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

amostras os valores mais anómalos de cobre correspondem aos locais das antigas explorações mineiras, na zona de Monte dos Mestres e Lançadoiras e, o resto dos valores acompanham as formações do CVS relativamente aos teores mais elevados, e do Flysch, relativamente aos teores mais baixos.

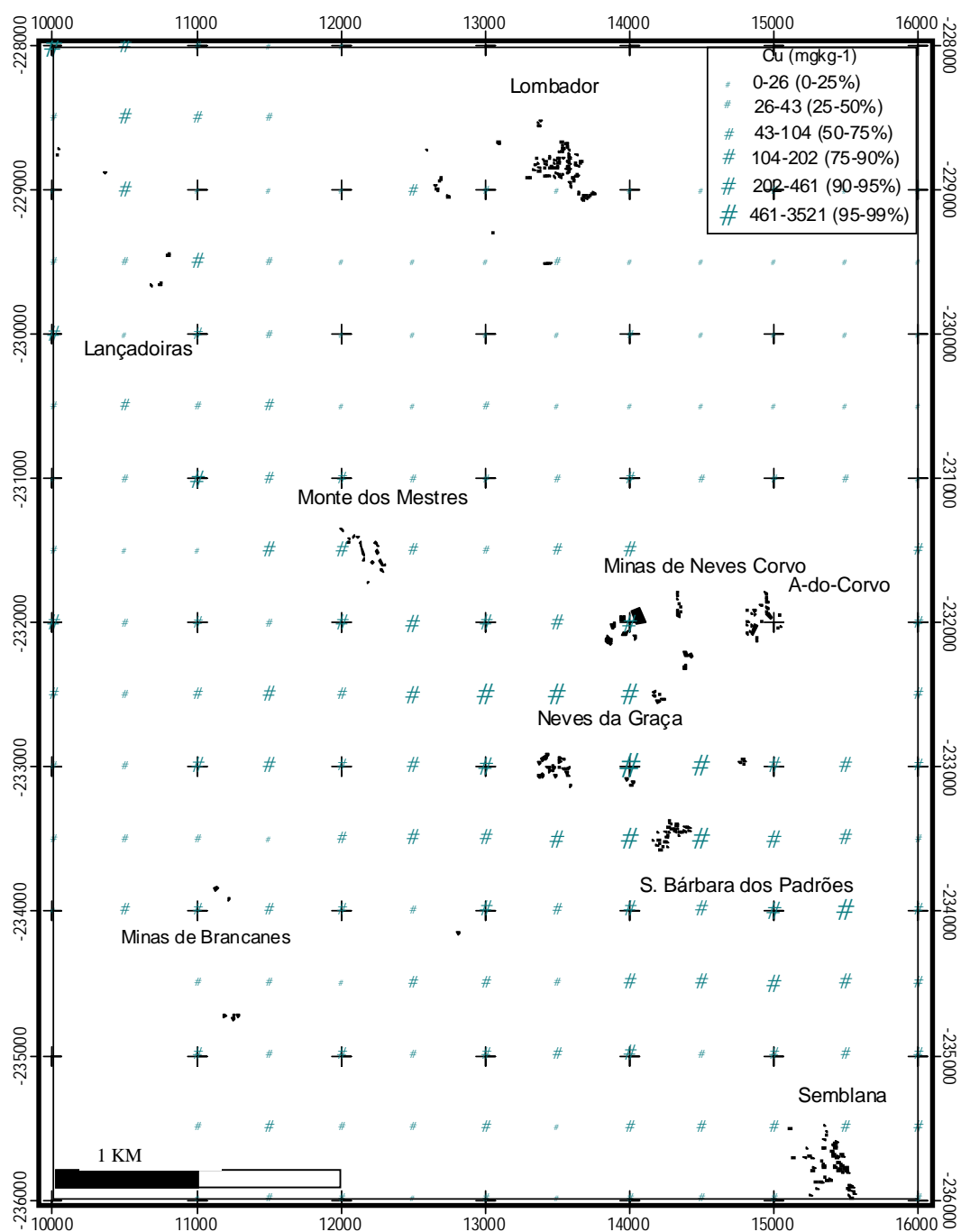


Fig. 6.4.1.2 - Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

Na Figura 6.4.1.2. os teores mais elevados de cobre encontram-se nas formações do CVS. Verifica-se uma maior amplitude nos valores extremos da população de valores de cobre, mostrando a influência de 10 anos da exploração mineira em Neves Corvo (BATISTA *et al.*, 2001). É também junto a Neves Corvo que as concentrações de cobre são mais elevadas nos horizontes superficiais dos solos. A fraca mobilidade do cobre nos solos, poderia ser a explicação da sua presença em maior quantidade junto da fonte de exploração. No entanto, os solos da região são relativamente ácidos, o que possibilitaria a solubilização do elemento e a sua posterior mobilização das camadas superficiais do solo através das águas de drenagem. A explicação para a sua permanência nos solos superficiais junto à Mina de Neves Corvo, pode ser por um lado, a presença importante de óxidos de Fe, Al e Mn nestes solos, principais fixadores de cobre (ADRIANO, 1986), bem como os minerais argilosos que permitiriam a adsorção do cobre na sua superfície. Por outro lado, sendo a região mais ou menos aplanada, se a drenagem for pouco eficiente não só devido à morfologia da região, mas sobretudo devido aos fracos níveis de precipitação e baixa permeabilidade destes solos, explicariam as concentrações de cobre nos solos superficiais. Além disso, embora a matéria orgânica não tenha sido determinada nestes solos, esta não deverá ser muito abundante, pois os solos são pouco desenvolvidos (CARVALHO CARDOSO, 1965). No entanto, a quantidade de matéria orgânica, em especial junto a Neves Corvo e junto à Ribeira de Oeiras nos solos aluvionares, pode ser suficiente para ocorrer complexação do cobre pelas substâncias orgânicas que juntamente com algumas fases sólidas favorecem a fixação do cobre e daí os maiores teores deste elemento nestas áreas.

6.4.2. Extracções parciais do Cobre nos solos da 2ª Campanha

No gráfico da Figura 6.4.2.1 estão representadas as extracções parciais do cobre por percentagem de extracção. Os solos 174A, 175A, 176A, 187A e 190A localizados na área mineira abandonada de Brancanes, apresentam aparentemente características semelhantes no que diz respeito às fracções de cobre obtidas, com excepção da extracção por hidroxilamina, cuja extracção do cobre está associada aos óxidos de manganês. Assim, 74,4% na amostra 174A, 69,5% na amostra 175A, 74,2% na amostra 176A, 78% na amostra 187A e 71% de cobre na amostra 190A, está associado às fracções da matéria orgânica e dos óxidos de ferro não cristalino. O facto de o cobre estar maioritariamente retido nos óxidos de ferro e na matéria orgânica, permitiu a sua permanência nos

horizontes superficiais dos solos apesar destes solos serem ácidos (pH entre 5,33 e 5,98). Assim, observa-se que o cobre analisado nas amostras colhidas nos horizontes superficiais dos solos na área mineira abandonada de Brancanes se encontra na sua maior parte retido nos óxidos de ferro e na matéria orgânica presentes nesse horizonte dos solos.

Junto à mina de Neves Corvo é onde se observam as maiores diferenças entre as fracções de cobre nos solos 111A, 113A, 114A, 143A e 146A. Assim, na amostra 146A 88% do cobre encontra-se na fracção de troca, este solo encontra-se na proximidade das aluviões da Ribeira de Oeiras a sul da mina e tem pH de 4,03. Na amostra 143A situada próximo de A-de-Neves, 74,6% do cobre encontra-se na matéria orgânica, este solo tem pH de 5,61. Na amostra 113A cerca de metade do cobre encontra-se no ferro livre cristalino e o solo tem pH de 5. Na amostra 111A, situada junto às infraestruturas da Mina de Neves Corvo, onde cerca de metade do cobre se encontra associado aos óxidos de manganês, o solo tem pH 5,22. Verifica-se assim, que nos solos mais próximos de Neves Corvo existem diferenças significativas relativamente às fases suporte do cobre nos solos podendo reflectir alguma perturbação provocada pelos trabalhos de extracção do minério. O solo mais ácido (146A), desenvolvido nas aluviões da Ribeira de Oeiras, é aquele que apresenta a maior concentração de cobre disponível, visto que, 88% do mesmo se encontra em posições de troca podendo estar disponível para as plantas ou ser mobilizado nas águas de circulação. O solo 11A localiza-se na zona norte da área de estudo, com vegetação muito rarefeita na proximidade da povoação de Lombador, nesta amostra, o cobre encontra-se apenas associado à fracção de Fe livre (cristalino e não cristalino). O cobre nas amostras 11A e 146A apresenta comportamento geoquímico muito diferente, provavelmente função das características físico-químicas e mineralógicas dos solos.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

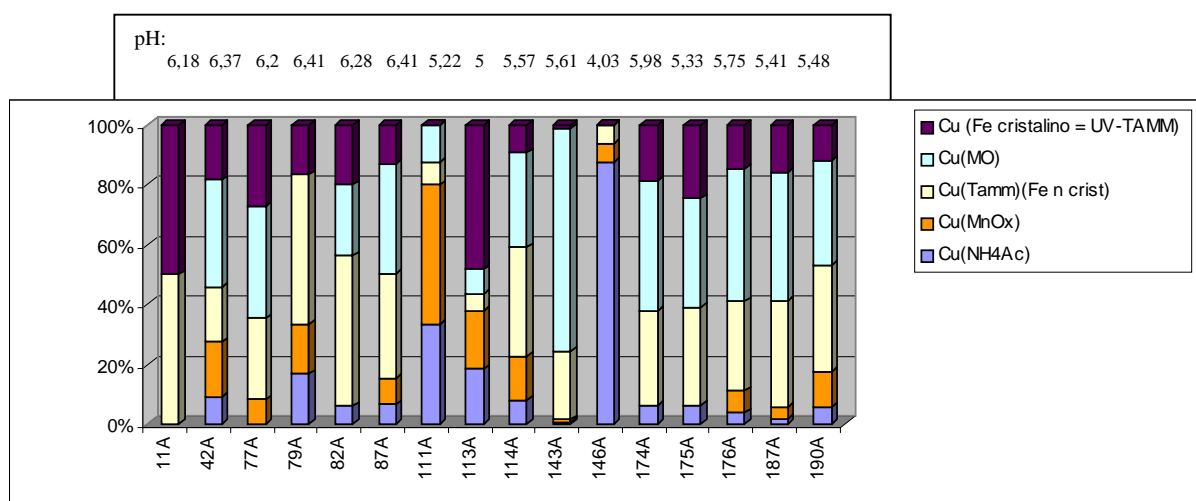


Fig. 6.4.2.1. - Representação gráfica dos solos analisados para Cu nas extracções parciais em percentagem do total das extracção

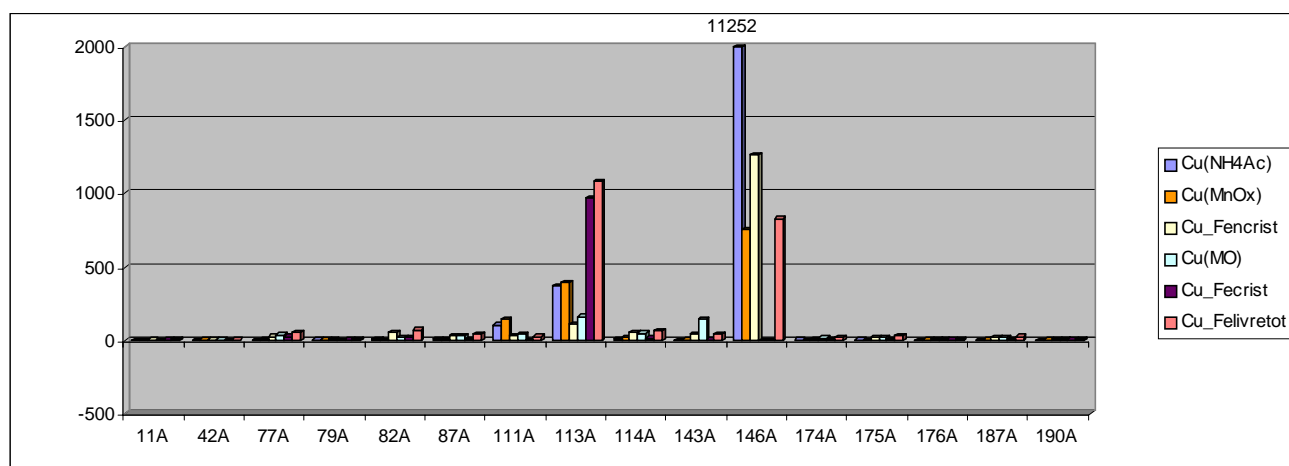


Fig. 6.4.2.2.- Representação gráfica dos solos analisados para Cu nas extracções parciais expressos em mg kg⁻¹

As formas sob as quais o cobre se encontra disponível para as plantas são aquelas em que o cobre está dissolvido nas soluções do solo (formas catiónicas), ou quando estão no complexo de troca, dos minerais argilosos ou da matéria orgânica. Quando o cobre está associado aos óxidos de ferro e manganês, adsorvido especificamente à superfície ou fazendo parte da estrutura não se encontra em forma disponível. Assim, nas amostras 143A e 146A o cobre encontra-se em formas mais disponíveis para as plantas. Contrariamente, a amostra 11A é, onde o cobre está essencialmente associado aos óxidos de ferro e, deste modo, é praticamente inacessível às plantas.

Os fenómenos de antagonismo entre elementos químicos podem no entanto explicar algumas das diferenças observadas nos solos. Assim, pode ocorrer antagonismo

entre o cobre e o zinco, isotrópicos, que competem por posições de troca nas fases sólidas (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Na amostra 11A o cobre está praticamente ausente na fracção de troca (NH_4Ac), no entanto o zinco está quase todo nesta mesma fracção deste solo. Já relativamente ao solo 146A quase todo o cobre se encontra na fracção de troca enquanto o zinco está ausente nesta fracção. Esta relação de ausência/presença pode estar relacionada, tal como foi referido, com fenómenos de antagonismo conhecidos entre o cobre e o zinco.

Assim, perante algumas incertezas acerca do comportamento deste elemento torna-se necessário determinar no futuro algumas propriedades dos solos que aqui não foram analisadas para perceber as diferenças de comportamento e distribuição do cobre nas fracções aqui obtidas.

6.4.3. Cobre nas estevas

No Quadro 6.4.3 constam os estatísticos básicos do cobre, elaborados para as 19 amostras de plantas (raíz e folhas) sendo estes comparados com os estatísticos dos dados de cobre, totais e fracção de troca (NH_4Ac), nos solos mais recentemente colhidos nos mesmos locais e na mesma altura. São ainda apresentados os teores de cobre nas folhas das estevas obtidos por PRATAS (1996) nas Minas de Borralhal.

Quadro 6.4.3. - Estatísticos dos teores de Cobre na folha e raíz da esteva e dos horizontes superficiais dos solos (totais e extraídos com NH_4Ac)

Cu (mg kg^{-1}) CAB=(F+R)/ S=0,33	Folhas	Raíz	Solo a)	NH_4Ac Solo	(PRATAS, 1996) Folhas de esteva na Mina Borralhal
Média aritm.	133,4	23,21	878,5	735	5,3
Média geom.	42,67	10,05	159,7		
Mediana	28,8	8,45	137	2	3,99
Moda	-----	-----	-----		
Mínimo	7,13	2,8	15	0	2,26
Máximo	591,5	176	6138	11252	17,65
Variância	40439,1	1885,3	2771961,6		
Desvio Pad	201,1	43,42	1664,9	2802	

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se tem plantas

Os teores de cobre nas folhas das estevas são mais altos do que os teores nas raízes das mesmas plantas (Quadro 6.4.3). Os valores máximos foram encontrados nas estevas junto a Neves Corvo, nas folhas da amostra 115A, com $591,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e, nas raízes da amostra 145A com 176 mg kg^{-1} . Pelo que foi constatado da análise das formas parciais nas

quais se encontra o cobre nos solos, verificou-se que, a amostra de solo mais susceptível de transferir cobre para as plantas seria a amostra 146A, onde se obtiveram valores de 570 mg kg^{-1} e 100 mg kg^{-1} respectivamente, nas folhas e nas raízes o que reforça a ideia de que, de facto, uma quantidade significativa de cobre disponível foi absorvido pela planta. Por outro lado, a amostra 11A na qual o cobre se encontrava totalmente associado aos óxidos de ferro não estando acessível à planta os valores obtidos na planta foram de $8,9 \text{ mg kg}^{-1}$ e $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente, nas folhas e nas raízes, atingindo os níveis de carência de cobre apontados na bibliografia (ADRIANO, 1986). Assim, verifica-se nos dois casos extremos apontados que, a esteva desenvolvida no solo 146A, ultrapassa nas folhas em cerca de 28,5 vezes, o nível de toxicidade apontado como sendo de 20 mg kg^{-1} para as plantas em geral, ultrapassando cerca de cinco vezes o mesmo valor nas raízes desta mesma esteva. A esteva desenvolvida no solo 11A apresenta um valor de carência de cobre na raiz, isto é, uma concentração de $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$, valor este, inferior ao valor de 5 mg kg^{-1} considerado mínimo para que a planta tenha um desenvolvimento normal e, um valor pouco acima deste para as folhas ($8,9 \text{ mg kg}^{-1}$).

Dada a raridade de estevas a norte da área onde se encontram os solos nos quais se analisou o solo 11A podemos dizer que a planta teve aí dificuldade em implantar-se desenvolvendo-se com mais facilidade nas áreas com cobre disponível em quantidades muitos superiores aos níveis limite de 20 mg kg^{-1} .

Por outro lado, os teores obtidos por PRATAS (1996), nas folhas de estevas da mina abandonada de Borralhal, mostram que os teores das mesmas em Neves Corvo são significativamente mais elevados. Na mina abandonada de Brancanes, na área de estudo, podemos também observar que os teores são mais baixos do que em Neves Corvo.

Estudos elaborados por ALVARENGA (1997) em Aljustrel e por FARAGO *et al.* (1992) em Neves Corvo revelam que o cobre junto a estas áreas mineiras se encontra frequentemente disponível para as estevas pois estas apresentam aí teores elevados. Nas plantas de junco no Lousal verifica-se também um aumento de concentração de cobre nas raízes dessas plantas (HENRIQUES *et al.*, 1991).

Os valores obtidos em folhas de esteva para a mina do Borralhal (PRATAS, 1996), a qual tem como principais mineralizações pirite e calcopirite, são bastante mais baixos do que os valores obtidos para as estevas em Neves Corvo. A disponibilidade do cobre para estas plantas é provavelmente menor na mina abandonada do Borralhal. Verifica-se assim

que o comportamento das plantas relativamente ao cobre depende: da forma na qual o cobre se encontra no solo, das propriedades do solo e, da espécie de planta.

No sentido de quantificar a absorção do cobre pelas estevas da área em estudo foi adaptado o Coeficiente de Absorção Biológica (CAB) utilizado por vários autores em trabalhos anteriores (PRATAS, 1996; LEE *et al.*, 1998; NAGARAJU *et al.*, 2002). A adaptação consistiu no facto de ter sido, neste caso, utilizada apenas a concentração de cobre da fracção de troca, por ser a fracção na qual o cobre se encontra disponível de imediato e a curto prazo para as plantas. Outra adaptação deriva do facto das concentrações de cobre na esteva serem relativas à soma do cobre da folha com raiz e não para o cálculo em separado.

Baseando-nos para o cálculo da CAB na média aritmética: $CAB = (Folha + Raiz) / Solo (NH_4Ac)$, obteve-se um valor de CAB inferior a 1 (Quadro 6.4.3), significando que em média nas plantas analisadas a entrada de cobre na planta não foi significativa. No entanto, verificou-se que o cobre disponível se concentra junto a Neves Corvo tendo aí havido uma absorção mais efectiva por parte das plantas, contrariamente às restantes áreas onde o cobre disponível se encontrava em muito pequenas quantidades tendo portanto sido pouco absorvido pelas plantas nessas áreas.

O mapa da Figura 6.4.3.1. representa a distribuição espacial das classes de teores dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90% e 90-95% do cobre nas análises totais às folhas das estevas.

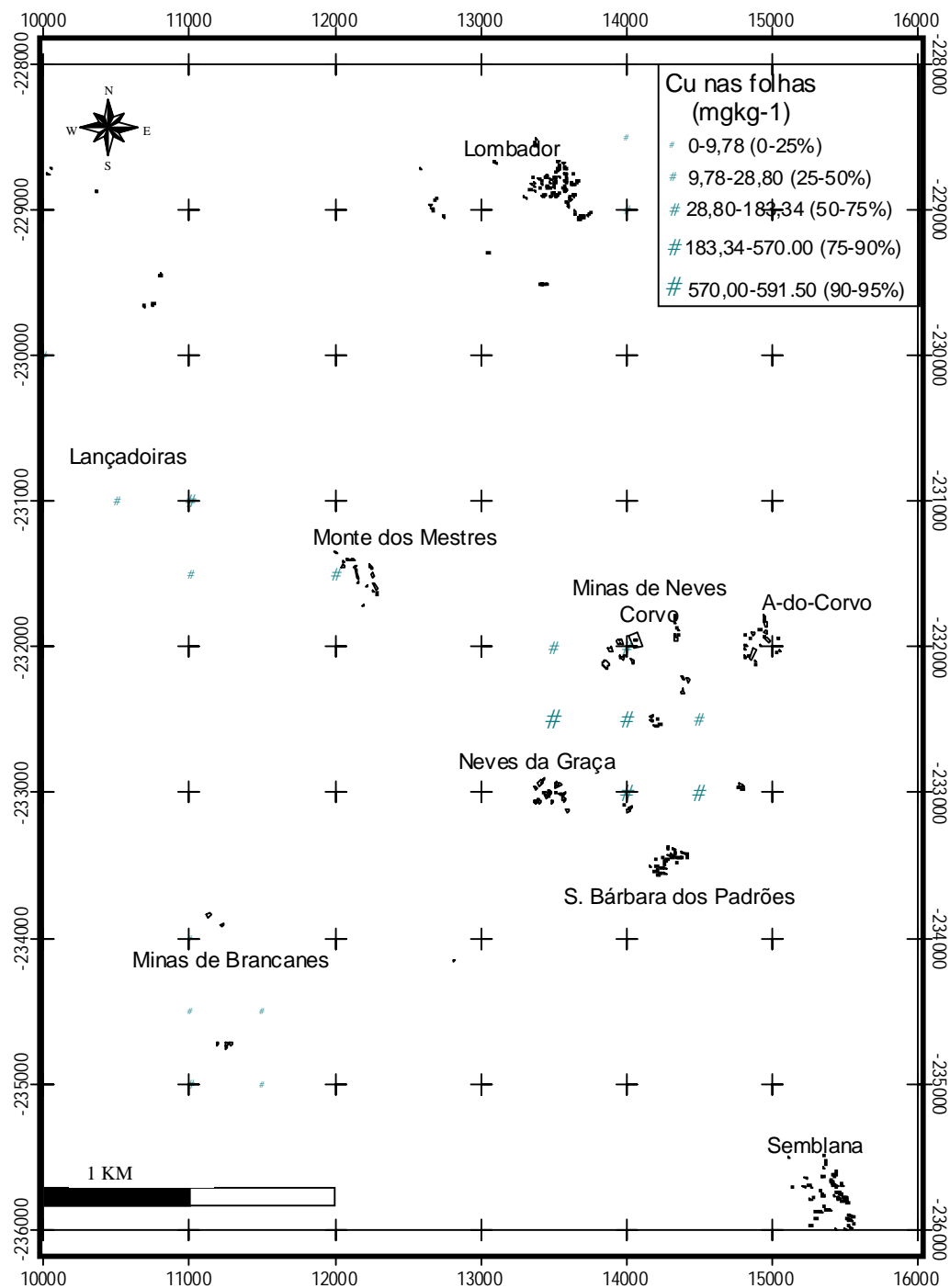


Fig. 6.4.3.1.- Representação espacial das classes de percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas

Os mais elevados teores de cobre nas folhas concentram-se, à semelhança do que acontece com os solos, junto à área mineira de Neves Corvo. O padrão de distribuição das concentrações de cobre das raízes é semelhante ao padrão de concentrações obtido para as folhas. O valor máximo encontrado na raiz foi de cerca de 176 mg kg^{-1} , e este corresponde

ao local onde a concentração de cobre total no solo é mais elevada, e onde o pH do solo é mais baixo.

Os gráficos da Figura 6.4.3.2 representam a relação entre as análises totais de solo-folha e solo-raíz. Os gráficos da Figura 6.4.3.3 representam a relação das análises de cobre extraídos por acetato de amónio com as folhas e raízes da esteva.

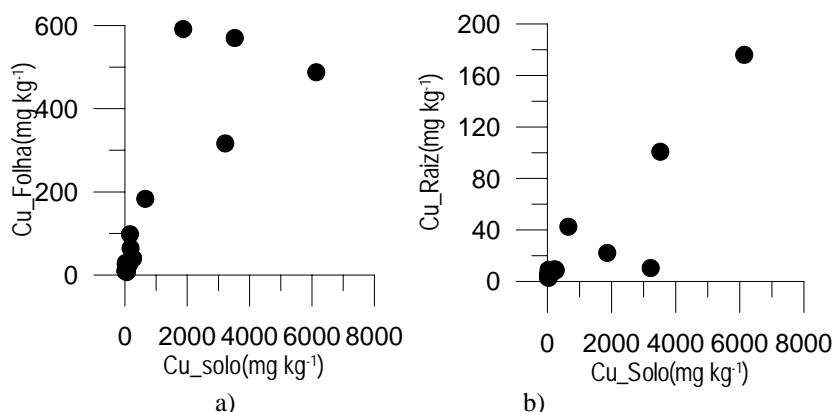


Fig 6.4.3.2 Representação da relação do Cu solo-folha em a) e solo-raíz em b) respectivamente

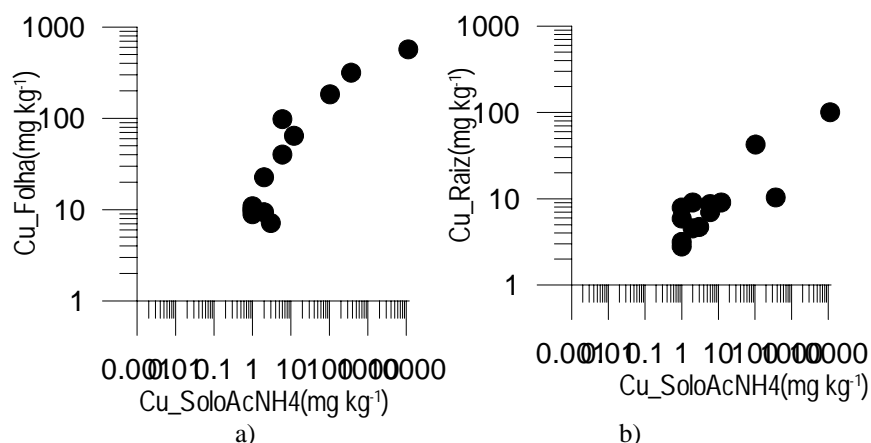


Fig 6.4.3.3 Representação de Cu_solo(NH₄Ac)-folha em a) e de Cu_solo(NH₄Ac)-raíz em b) respectivamente

A concentração do cobre na fracção de troca dos solos foi representada neste caso em escala bi-logarítmica devido à elevada concentração de cobre de uma das amostras de solo nesta fracção. Verifica-se que a concentração do cobre total para esta amostra é inferior à concentração de cobre determinado na fracção de troca. As razões para esta diferença devem-se essencialmente à diferença de granulometria entre as extracções parciais (< 2 mm) e a extracção total (<0,18 mm), e ao facto da Mina de Neves Corvo ter como principal produto de exploração o cobre. Trata-se de uma amostra de solo aluvionar cuja concentração anormal pode ser devida à solução do solo enriquecida em cobre por se

encontrar no leito de inundação da Ribeira de Oeiras a juzante da Mina de Brancanes e a sul da Mina de Neves Corvo.

Aparentemente, existe uma relação entre as concentrações mais elevadas no solo e as concentrações mais elevadas nas folhas e raízes.

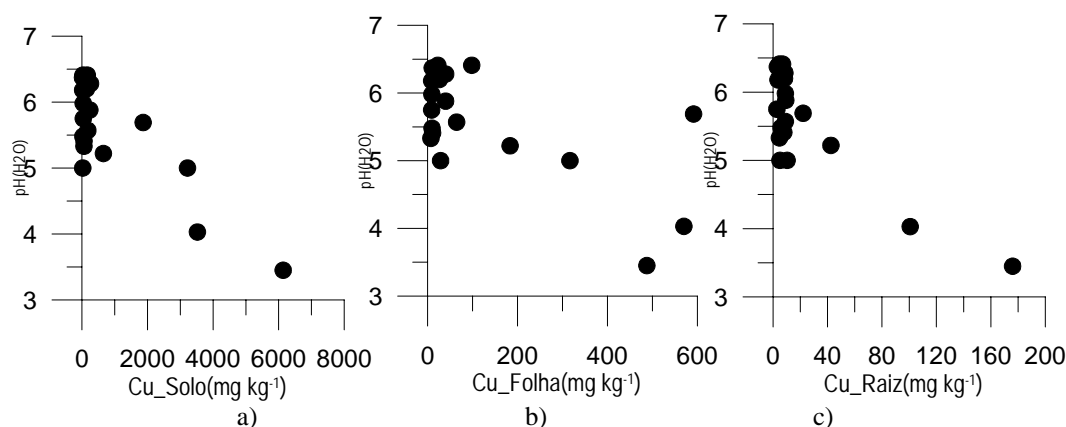


Fig.6.4.3.4. Representações gráficas em a) de Cu-solo e pH no solo, b) de Cu-folha e pH no solo e c) de Cu-raiz e pH no solo

Da observação dos três gráficos (Figura 6.4.3.4.) verifica-se, aparentemente que a concentração de cobre tanto no solo (a) como nas folhas (b) e raiz (c) das estevas, aumenta com o aumento da acidez nos solos, o que aliás vem reforçar o que antes já foi dito acerca da influência do pH na mobilidade e disponibilidade do elemento.

6.4.4. Cobre nos sedimentos

No Quadro 6.4.4 estão alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de distribuição do cobre nos sedimentos da área em estudo.

Quadro 6.4.4. – Representação dos teores de Cobre nos sedimentos de Neves Corvo e os sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Cu (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	FERREIRA, 2000
Mínimo	6	1
Máximo	1685	817
Média aritmética	246	30
Média geométrica	61	20
Mediana	32	22
Moda	21	
Variância	176854	
Desvio padrão	421	52
Dmax(K-S)	0,333126(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,196983(p<0,05)	
Média aritmética de sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) =30		

O cobre nos sedimentos ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal.

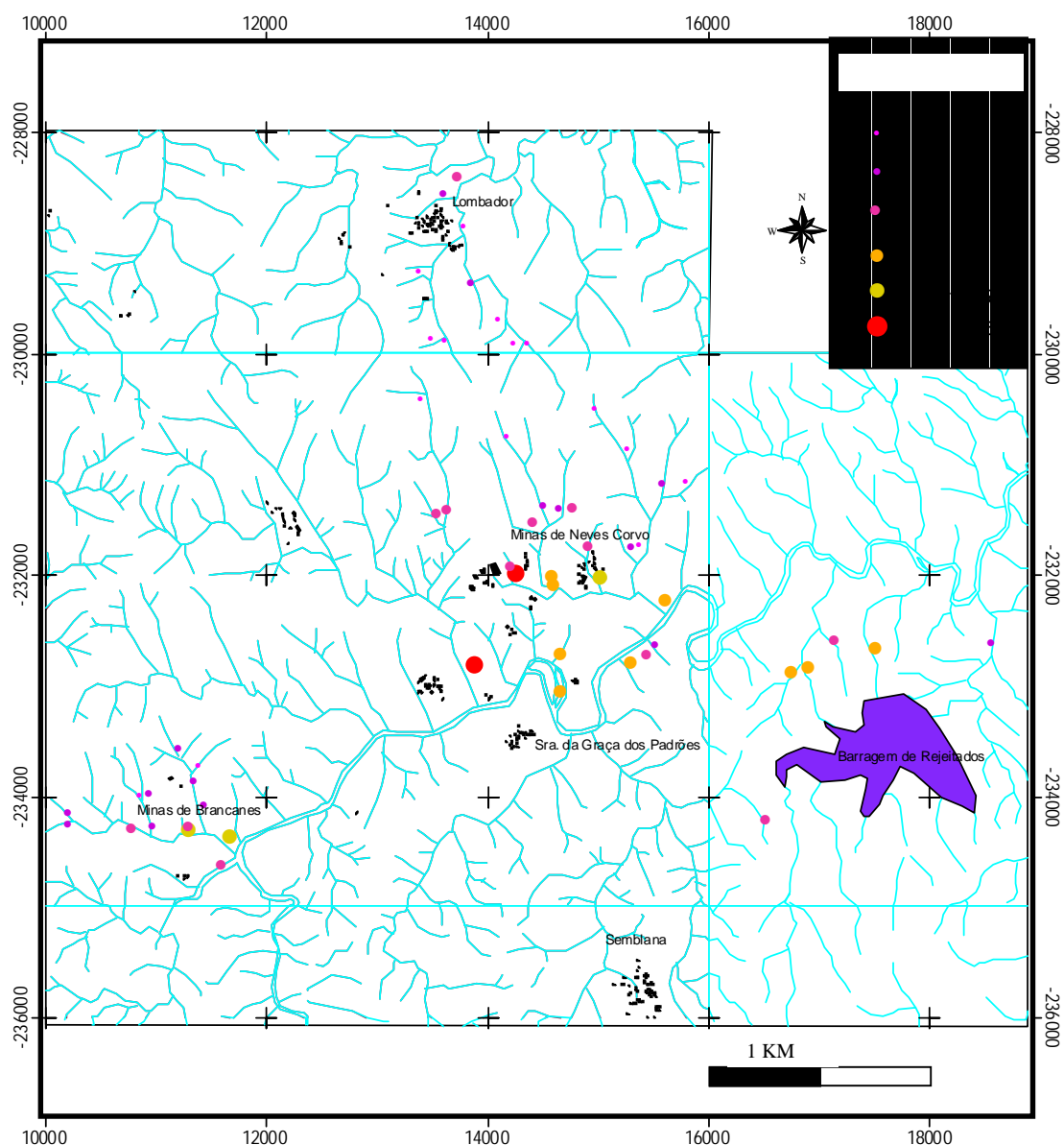


Fig. 6.4.4.1. Representação espacial dos percentis do Cobre (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

A concentração de fundo do País para o cobre em sedimentos de corrente originados em litologias de metassedimentos é de 30 mg kg^{-1} , sendo esta concentração igual à média aritmética dos teores de cobre para o País independentemente da litologia. Relativamente aos teores de fundo do País em sedimentos de corrente, a área em estudo apresenta teores cerca de oito vezes superiores nos sedimentos aqui analisados. As concentrações de cobre nos sedimentos da área em estudo são em média superiores às concentrações nos horizontes superficiais dos solos. Estes sedimentos são no entanto, em

muito menor quantidade do que as amostras de solos e estão restringidos a áreas de influência de ocorrências mineiras, antigas ou actuais de cobre.

Na Figura 6.4.4.1 é apresentada a cartografia dos percentis do cobre nos sedimentos nas áreas amostradas. Na área mineira de Neves Corvo conjuntamente com a da Barragem de Rejeitados é onde se encontram os teores mais elevados em cobre nos sedimentos. No entanto, é nos sedimentos da área mineira envolvente de Neves Corvo, nomeadamente, junto à Ribeira de Oeiras, que as concentrações são mais elevadas.

Junto à Mina de Brancanes antiga exploração de cobre também se observam algumas concentrações elevadas. Na zona do Lombador os teores de cobre são mais baixos.

6.5 Fe - FERRO

O ferro é o primeiro elemento do 8º Grupo da Tabela Periódica, e o segundo metal mais abundante a seguir ao alumínio, sendo o quarto em abundância na Crosta Terrestre. Pela composição dos meteoritos que atingem a Terra podemos também constatar que o ferro é um elemento muito importante no resto do Sistema Solar.

O ferro é um elemento com propriedades magnéticas, é maleável, dúctil e apresenta na forma elementar uma cor prateada. É utilizado desde os tempos da Pré-História em ornamentos e armas. A expressão “Idade do Ferro” mostra a importância deste metal num determinado período da vida do Homem.

A ocorrência do ferro no estado livre é rara sendo a zona W da Gronelândia um dos locais onde ocorre sob essa forma. Os principais depósitos de ferro são de hematite (Fe_2O_3) e de magnetite (Fe_3O_4). Quando o ferro é exposto às condições atmosféricas apresenta uma cor de alteração superficial castanho-avermelhada devido à formação de óxidos e oxihidróxidos. O ferro forma compostos ferrosos nos quais tem valência 2+ e compostos férricos nos quais tem valência 3+. Os compostos ferrosos são facilmente oxidados em ambientes oxidantes para compostos férricos.

Na maioria das rochas ígneas e metamórficas o ferro ocorre na estrutura dos minerais no estado ferroso enquanto as rochas e os respectivos minerais se encontram em ambiente redutor, no entanto, logo que as rochas sejam sujeitas à alteração meteórica o ferro ferroso passa a ferro férrico acelerando a alteração da própria rocha. A alteração por processos biológicos, ou seja, mediante a acção de bactérias como o *Thiobacillus*

ferrooxidans, também permite a oxidação de compostos de ferro juntamente com os compostos de enxofre. Também outras bactérias como a *Metallogenium sp.* estão envolvidas no ciclo biogeoquímico do ferro. As formas cristalinas que o ferro assume no ambiente secundário dependem das condições físico-químicas e bióticas desse mesmo ambiente secundário. A concentração do ferro, o pH, o Eh, as espécies iônicas e moleculares como alumínio, sílica, matéria orgânica, a presença de fases sólidas inorgânicas primárias ou secundárias e as condições climáticas ou geomorfológicas influenciam a forma cristalina na qual o ferro ocorre; por exemplo a sílica e a matéria orgânica funcionam como inibidores da cristalização do ferro (ABREU, 1986).

Na formação dos minerais em ambiente secundário e que contribuem para a formação dos solos, encontra-se uma variedade de óxidos e hidróxidos de ferro, de entre os quais se destacam, a hematite e a goethite, e outros como a maghemite, a magnetite, a ferrihidrite e a lepidocrocite, com um papel muito importante, como já foi referido, na fixação e imobilização de elementos, em especial os metálicos. Além disso, os compostos de ferro não cristalinos ou de fraca cristalinidade são fases sólidas de grande importância para a fixação de elementos metálicos e não metálicos. São ainda importantes nesta fixação e imobilização de alguns elementos metálicos, os compostos de ferro e enxofre como a pirite e a jarosite (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

O ferro solúvel no solo, tem uma concentração relativamente baixa comparada com o ferro total no solo. Nas soluções dos solos com um pH aproximadamente neutro a concentração do ferro na solução varia entre 30 e 550 $\mu\text{g l}^{-1}$. No entanto, em solos bastante ácidos a concentração do ferro em solução chega a atingir 2000 $\mu\text{g l}^{-1}$. Os solos muito ácidos, em regra com $\text{pH} < 3$ têm as maiores concentrações de ferro solúvel o que está de acordo com as características do elemento e consequentemente o seu comportamento geoquímico em termos de solubilidade/insolubilidade.

O ferro nos solos provém tanto da rocha que lhes deu origem como de, processos inerentes ao desenvolvimento do próprio solo. A concentração de ferro total mais comum nos solos situa-se entre 0,5 e 5 g kg^{-1} . Mesmo em solos pobres em ferro, este elemento ocorre em quantidades normalmente suficientes para a nutrição das plantas. No entanto, podem ocorrer deficiências devido à insolubilidade do ferro no solo. Em meios não perturbados, se o clima for húmido e o pH do solo for ácido, os solos raramente têm

deficiência em ferro solúvel, no entanto, apresentam teores muito baixos se o clima for árido e o pH do solo for alcalino (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

A formação de compostos orgânicos de ferro é responsável pela sua mobilização entre horizontes no próprio solo e pela sua absorção pelas raízes das plantas.

A versatilidade do ferro nos sistemas vivos é única, pois o ferro é responsável pelo transporte de oxigênio e elétrons nas moléculas e, faz parte de diversas metaloenzimas. Não só está envolvido num número elevado de funções, como é encontrado em organismos diversos, desde bactérias até ao Homem (COTTON *et al.*, 1999).

As formas sob as quais a planta absorve ferro são as formas catiónicas (Fe^{3+} , Fe^{2+}) e compostos orgânicos solúveis de ferro. A capacidade das raízes das plantas para reduzirem o Fe^{3+} em Fe^{2+} que é solúvel numa gama mais vasta de pH, permite a absorção do ferro por parte das plantas. Em condições de pH ditas normais nos solos são os complexos orgânicos de ferro solúveis, que permitem, como já foi referido, a absorção deste elemento por parte das plantas. Por outro lado, a presença em solução de outros iões metálicos de transição permitem a formação de policatiões solúveis sem intervenção dos complexos orgânicos, segundo ABREU (1986) “...a associação do Fe^{3+} a uma quantidade relativamente baixa de um outro ião de transição permite-lhe uma certa liberdade de movimentos na solução de alteração, sem que para isso seja necessária a intervenção de agentes complexantes orgânicos, mesmo em condições de pH que normalmente provocam a formação do hidróxido insolúvel.”

O elevado grau de oxidação do ferro nos compostos de ferro, a precipitação do elemento nos carbonatos e fosfatos e, a competição de elementos traço pelos lugares ocupados pelo Fe^{2+} nas ligações dos compostos orgânicos são os factores mais responsáveis por uma baixa absorção de ferro por parte da planta. Como o ferro não é translocado facilmente dentro da própria planta, os tecidos novos apresentam normalmente baixos teores em ferro.

As funções bioquímicas do ferro na planta são: através dos processos fotossintéticos, pela ocorrência nas proteínas presentes nos cloroplastos, pela ocorrência nas proteínas que têm como função reduzir as concentrações de nitritos e sulfatos na planta e, no sentido de influenciar o metabolismo do ácido nucleico.

A deficiência em ferro nas plantas manifesta-se essencialmente por um retardamento do crescimento. O excesso de outros metais, nomeadamente o Mn, Ni e Co

causam a redução da absorção e translocação do ferro resultando na diminuição da clorofila. Por outro lado, a toxicidade tem como sintomas visíveis o enfraquecimento da planta. Estes níveis de toxicidade podem ocorrer em solos bastante ácidos ou em solos encharcados, no entanto, elevados níveis de compostos de ferro no solo, permitem a redução da absorção de outros metais por parte das plantas (KABATA-PENDIAS *et al.*,1985). Níveis de 500 mg kg^{-1} na solução do solo podem matar por exemplo a planta do arroz, no entanto para controlar os níveis de toxicidade dentro da planta, as raízes do arroz conseguem oxidar o ferro e depositá-lo nas suas superfícies. A média do ferro encontrado na maioria dos cereais varia entre 25 e 80 mg kg^{-1} e a concentração de ferro nas plantas em geral pode variar entre 18 e 1000 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS *et al.*,1985; O'NEILL, 1993). Altas concentrações de nutrientes como o cálcio e a sílica podem aumentar a tolerância ao ferro dentro da própria planta. A acção corrosiva do H_2S nas raízes pode diminuir ou eliminar o poder das mesma em oxidar o ferro e assim agravar problemas de toxicidade do ferro.

HENRIQUES *et al.* (1991) desenvolveram um estudo na Mina do Lousal em plantas da espécie *Juncus conglomeratus L.* e também noutras espécies vegetais, demonstrando que estas plantas, apresentam comportamentos que podem considerar-se de defesa ao excesso de ferro, como seja a formação nas raízes de uma capa ferruginosa com a função de aí imobilizar o ferro.

Na área em estudo o ferro é analisado nos solos, estevas e sedimentos. Os resultados são apresentados em seguida.

6.5.1. Ferro nos solos

No sentido de avaliar o comportamento do ferro nas amostras de solos colhidos na 1ª e na 2ª Campanhas, foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.5.1.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.5.1. – Estatísticos sumários de Ferro das duas populações de solos que representam a área

Fe (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	12300	11800	15000
Máximo	60200	75700	40000
Média aritmética	30833	28844	
Média geométrica	29522	27726	26000
Mediana	30500	28500	
Moda	Múltipla	33400	
Variância	79623200	66733351	
Desvio padrão	664	8169	
Dmax(K-S)	0,057279(p>0,2)	0,043795(p>0,2)	
Dmax_log(K-S)	0,0695(p>0,2)	0,0686296(p>0,2)	
Solo (KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985) Xistos	43000-48000		
PRATAS, 1996 (Média na mina do Borralhal)	39122		

Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos mais elevados de ferro do que nos solos colhidos na 1ª Campanha. No entanto, em média, os teores de ferro são mais elevados nas amostras colhidas na 1ª do que na 2ª Campanha. A razão para este facto poderá dever-se à oxidação dos sulfuretos com libertação do ferro e consequentemente à acidificação recente dos solos devido aos 10 anos de exploração mineira em Neves Corvo. Esta libertação do ferro da estrutura dos minerais e a acidificação dos solos já descrita quando se estudou o comportamento do alumínio, poderia aumentar a concentração em ferro solúvel na superfície dos mesmos solos, permitindo assim que o mesmo fosse mobilizado, à semelhança do alumínio. Por outro lado, a oxidação dos sulfuretos e outros minerais presentes nas rochas, com libertação de ferro para o meio, pode ainda ocorrer. Se considerarmos que as amostras colhidas na 1ª Campanha devem ter sido colhidas em solos com valores de pH mais elevados, por nestes não haver há muitos anos uma actividade mineira em funcionamento, e que portanto, poderiam ter maiores concentrações de ferro não solúvel e menos móvel, justifica-se que ao serem analisadas agora, junto com as amostras colhidas na 2ª Campanha, tenham concentrações mais elevadas de ferro. O mesmo pode justificar teores médios mais elevados nos solos colhidos na Mina de Borralhal por PRATAS (1996).

A distribuição espacial do ferro na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.5.1.1 e 6.5.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos nas duas campanhas, foi escolhida a população de teores de ferro que apresentava percentis mais elevados e

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

esses, foram utilizados nas duas cartografias. Foram neste caso escolhidos os percentis das amostras de solo colhidos na 1ª Campanha.

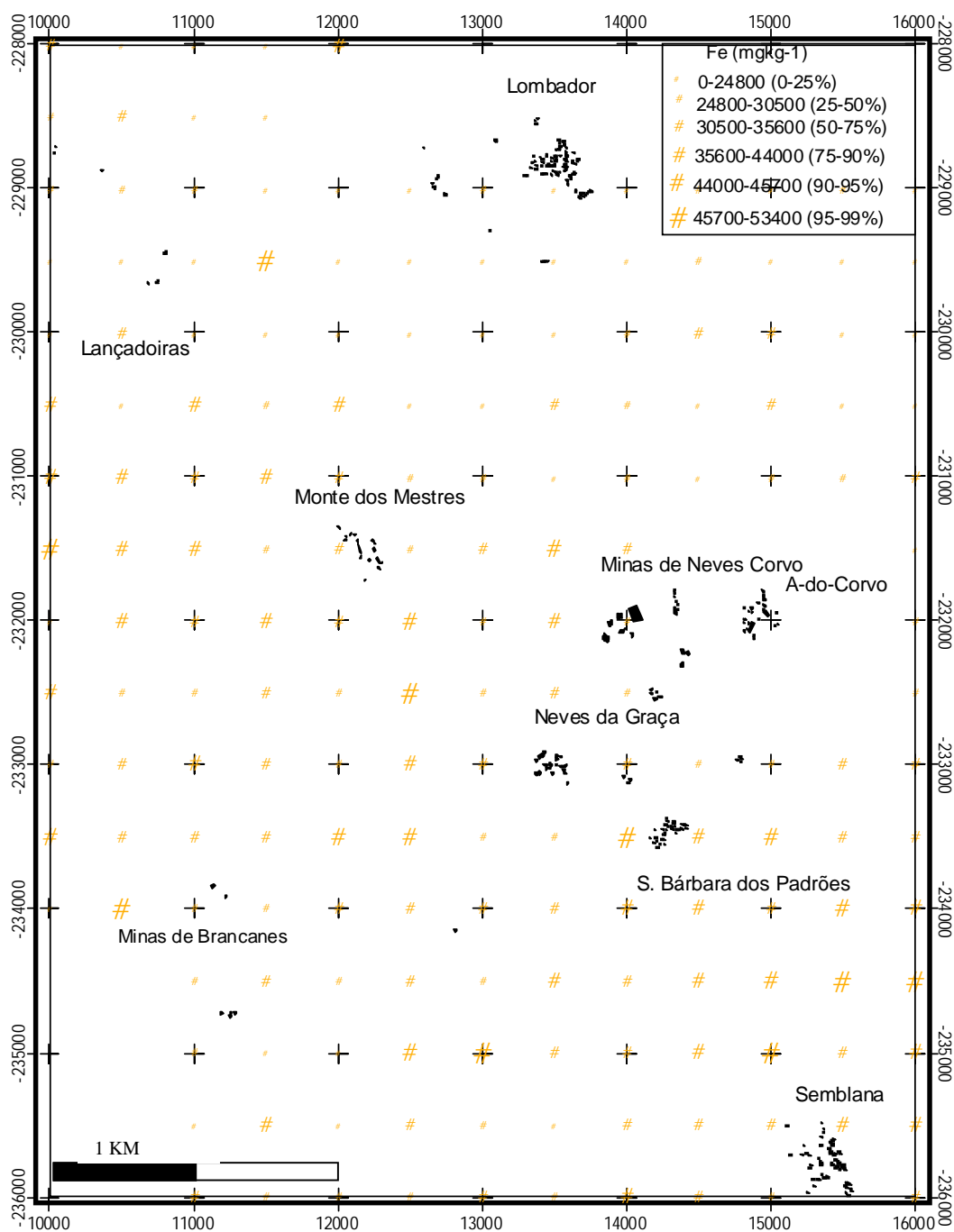


Fig. 6.5.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Ferro (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

Na Figura 6.5.1.1 que diz respeito às amostras de solo colhidas na 1ª Campanha observaram-se concentrações mais elevadas de ferro no CVS, no entanto a sul da área, nas formações do Flysch, as concentrações de ferro também são elevadas, nomeadamente

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

próximo da povoação de Semblana e também, junto a S. Bárbara de Padrões e, na extremidade sul e sudeste da área de estudo.

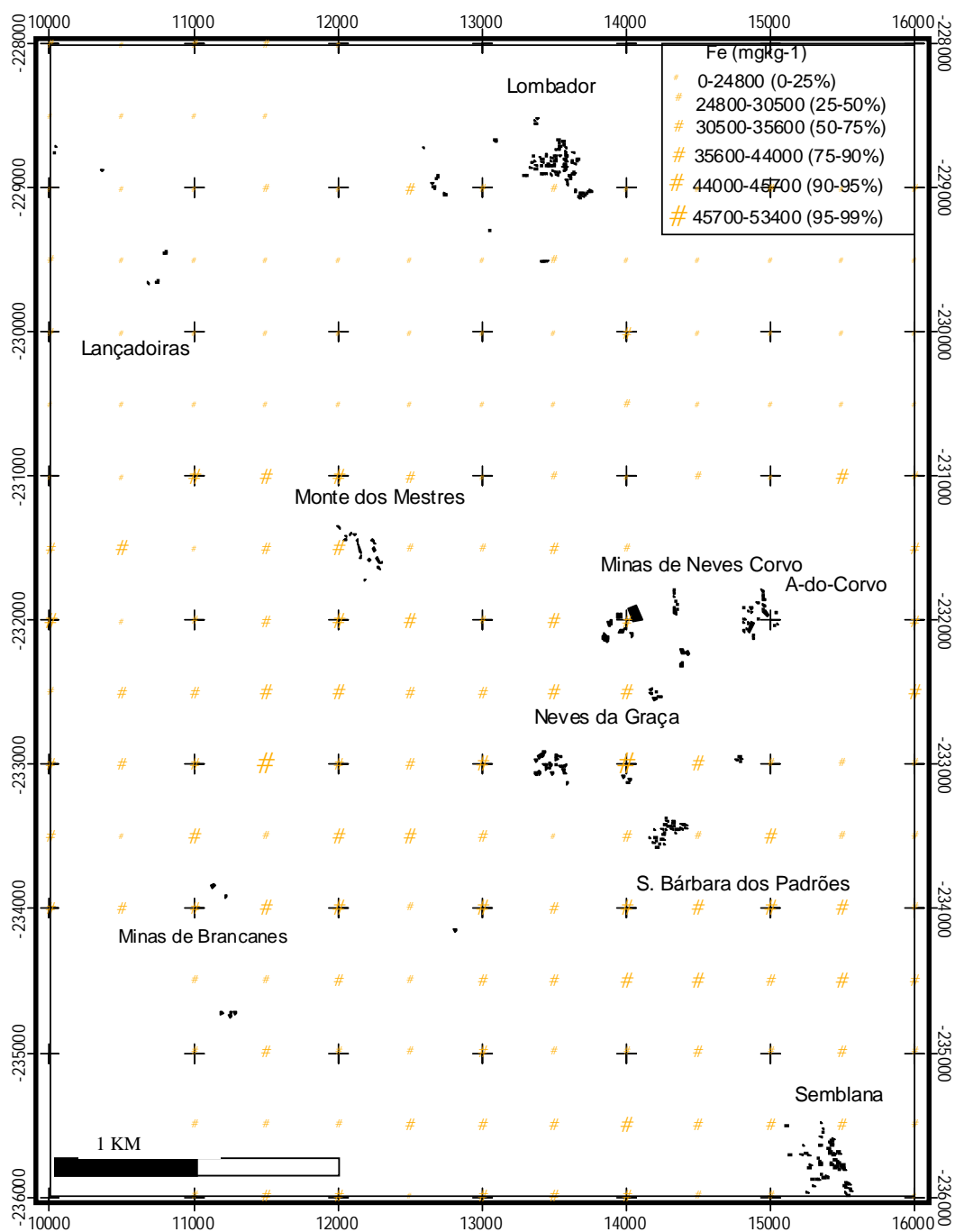


Fig. 6.5.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Ferro (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

Na Figura 6.5.1.2 a distribuição do ferro nos solos colhidos na 2ª Campanha é mais restrita à área da mina de Neves Corvo e explorações antigas e, os teores mais elevados encontram-se nas formações do CVS. Verifica-se no entanto que, a concentração em ferro

nestes solos é mais baixa do que as dos solos colhidos na 1ª Campanha. Aparentemente, o comportamento do ferro nestes solos assemelha-se ao do alumínio. Assim, a acidificação do solo terá possivelmente permitido o aumento das concentrações de ferro solúvel e este ter sido, nos primeiros estádios da meteorização e pedogénese, remobilizado destes solos.

6.5.2. Extracções parciais do Ferro nos solos da 2ª Campanha

No gráfico da Figura 6.5.2.1 estão representadas as extracções parciais do ferro nos solos expressas em percentagem de extracção. Verifica-se que os solos 79A, 82A, 146A e 174A apresentam aparentemente uma distribuição do ferro diferente de todas as outras amostras. O ferro nas amostras 79A, 82A e 174A encontra-se na sua maior parte sob a forma não cristalina, contrariamente às outras amostras, cujo ferro se encontra na sua maior parte na forma cristalina. A presença de sílica ou de matéria orgânica nestas três amostras de solos, a ocorrer de forma significativa, poderia justificar a ocorrência dominante do ferro não cristalino, porque as mesmas podem inibir a cristalização do ferro. Também a presença de alguns elementos de transição como o Mn, Cr, V, Co, Ni e Cu associados ao ferro, por coprecipitação, pode inibir a cristalização do ferro (NALOVIC & PINTA, 1972a e b). A amostra 146A representa uma excepção possivelmente por ter um pH baixo (4,03) mantém os elementos metálicos, não sendo o ferro excepção, em posições de troca, daí cerca de metade do ferro se encontrar em posições disponíveis e por isso facilmente mobilizáveis a curto prazo.

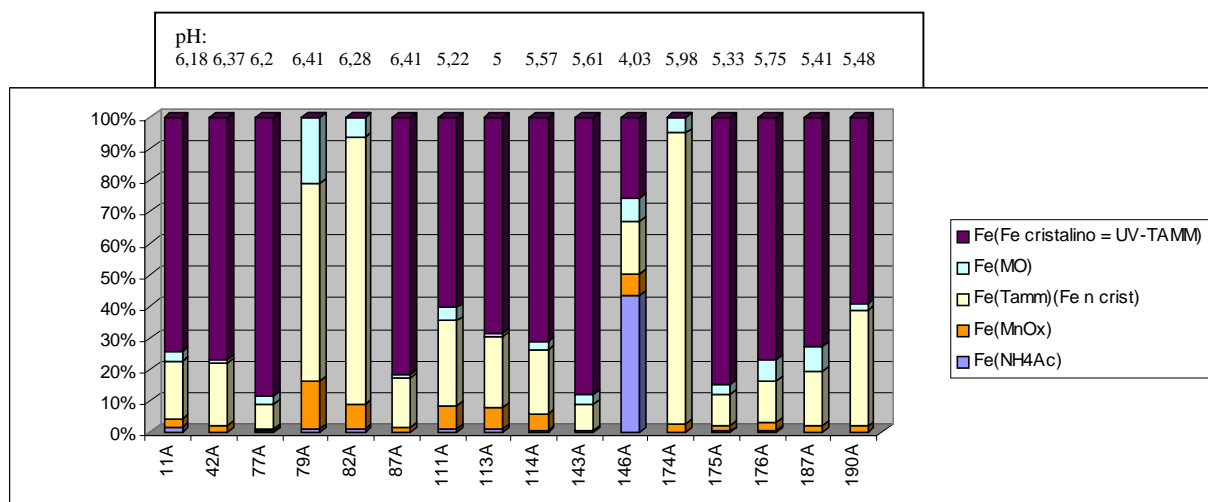


Fig. 6.5.2.1. - Representação gráfica dos solos analisados para Fe nas extracções parciais em percentagem de extracção

Todas as outras amostras indicam que o ferro nestes locais se encontra na sua maior parte em formas cristalinas, ou seja, é o ferro cristalino que não se encontra na estrutura dos silicatos e, portanto não é solubilizável nem móvel.

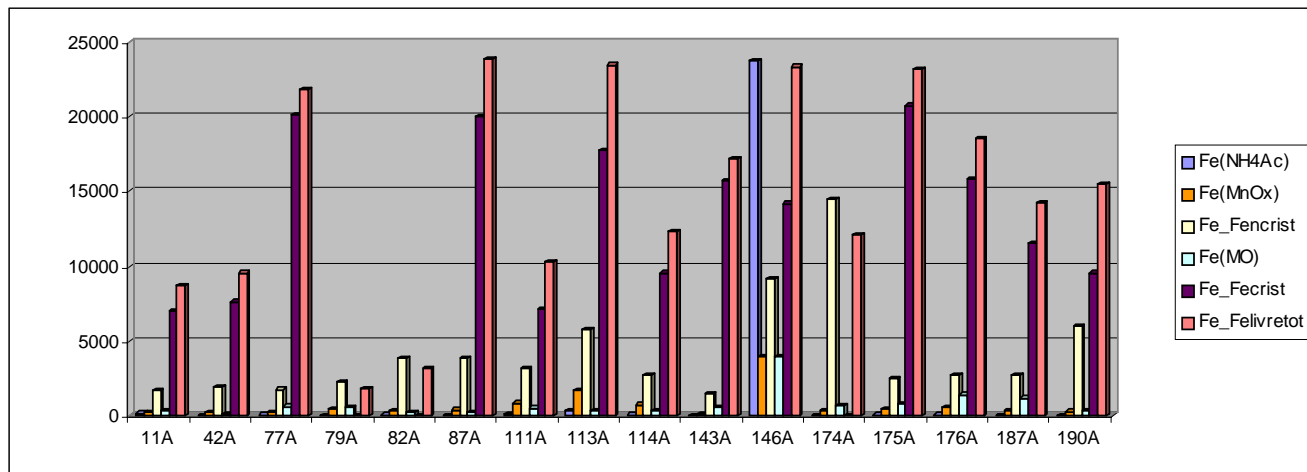


Fig. 6.5.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Fe nas extracções parciais expressos em mg kg⁻¹

No gráfico da Figura 6.5.2.2 estão representadas as concentrações de ferro expressas em mg kg⁻¹ nas várias extracções parciais. Observa-se então que, o ferro na maioria das amostras se encontra em formas cristalinas. Portanto, os factores físico-químicos e bióticos prevalentes no meio influenciaram a presença de formas mais cristalinas de ferro nestes solos.

A presença de óxidos de ferro cristalino e não cristalino fica assim quantificada nestes solos, sendo uma das propriedades importantes no estudo do comportamento de outros metais aqui também analisados.

6.5.3. Ferro nas estevas

Do Quadro 6.5.3 constam os estatísticos básicos do ferro, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes, comparados com os da fracção de troca (NH₄Ac) e total dos solos colhidos na 2ª Campanha, contemporâneos das estevas. São ainda apresentados os teores de ferro nas folhas das estevas obtidos por PRATAS (1996) nas Minas de Borralhal.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.5.3. Estatísticos do Ferro na folha e raiz da esteva e horizonte superficial dos solos (total e extraído com NH_4Ac)

Fe (mg kg^{-1}) CAB=(F+R)/ S=1,39	Folhas	Raiz	Solo a)	NH_4Ac Solo	(PRATAS, 1996) Folhas de esteva na Mina do Borralhal
Média aritm.	1395,6	747,9	31905,3	1543	211
Média geom.	982,9	592,3	30510,2		
Mediana	801,56	570,65	30800	40	221
Moda	-----	-----	42700		
Mínimo	313,2	216,3	15100	0	114
Máximo	4647,5	2832,9	47600	23755	366
Variância	1865324	397125,2	86954971	35091119	
Desvio Pad	1365,8	630,2	9325	5924	

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se tem plantas

O ferro tem geralmente maior concentração nas folhas do que nas raízes das estevas de Neves Corvo, havendo no entanto excepções. Observando as concentração nas folhas e raízes relativamente ao ferro na fracção de troca dos solos, não é possível observar com os dados existentes diferenças que se possam relacionar com o facto do ferro se encontrar na forma cristalina ou na forma não cristalina. De facto, e de acordo com a bibliografia os solos mais ácidos têm maior probabilidade de ter ferro em solução o sob formas iónicas e por esse facto as plantas desenvolvidas nesses solos devem apresentar maiores concentrações de ferro (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Assim, é nos solos 113A com pH 5, 115A com pH 5,69, 145A com pH 3,45 e 146A com pH 4,03 que as plantas apresentam concentrações mais elevadas de ferro, em especial nas folhas.

A concentração de ferro nas plantas em geral varia num intervalo entre 18 e 1000 mg kg^{-1} (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; O'NEILL, 1993). Neste estudo, por exemplo, as amostras 145A e 146A têm respectivamente 4647 mg kg^{-1} de ferro nas folhas e 1086 mg kg^{-1} de ferro nas raízes e, 4514 mg kg^{-1} de ferro nas folhas e 759 mg kg^{-1} de ferro nas raízes. No entanto, segundo KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) as concentrações elevadas de nutrientes como o cálcio e a sílica podem aumentar a tolerância ao ferro dentro da própria planta, sendo possivelmente esta uma das explicações para esses elevados teores de ferro nas folhas das estevas. Nas estevas dos locais 79A e 175A é nas raízes que as concentrações são mais elevadas atingindo nas mesmas 2832 mg kg^{-1} e 1745 mg kg^{-1} , respectivamente. Nos solos onde estas plantas se desenvolvem o ferro encontra-se sob formas muito diferentes. No solo 79A, o ferro encontra-se todo sob formas não cristalinas enquanto no solo 175A o ferro encontra-se todo em formas cristalinas em qualquer das

formas o ferro não está sob forma disponível. Além disso, o pH nestes solos é superior a 5, respectivamente 6,41 e 5,33. A formação de complexos orgânicos solúveis com ferro nos solos, podem contribuir para a nutrição da planta neste metal. De facto a amostra de solo 79A contém ferro associado à fracção na matéria orgânica em maior percentagem relativamente às outras fracções, e do que as outras amostras, o que pode reforçar a ideia de que a absorção do ferro pela planta neste solo se processa através de complexos orgânicos solúveis.

O facto destas plantas apresentarem concentrações em ferro bastante diferentes entre elas na raiz e nas folhas, terá provavelmente a ver com factores que impedem ou facilitam a mobilidade do elemento na planta. Estes factores são por exemplo: as ligações do Fe com outros metais, facilitando ou impedindo a sua absorção e translocação; a presença de Ca ou P e, outros factores inerentes à própria planta que poderão permitir regular os níveis de ferro por oxidação e deposição do mesmo na superfície da raiz, não permitindo a sua mobilização para as folhas (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

As concentrações de ferro encontradas nas folhas das estevas da Mina do Borralhal por PRATAS (1996) são em média bastante mais baixas do que as concentrações obtidas no presente trabalho para Neves Corvo. No entanto, as concentrações em ferro dos solos, nos locais onde se colheram estevas, da mina do Borralhal são mais elevadas (média 41900 mg kg⁻¹ e mediana 38900 mg kg⁻¹) do que as concentrações médias encontradas nestes solos dos quais se colheram amostras de esteva, que têm em média 31905 mg kg⁻¹ e mediana 30800 mg kg⁻¹. Assim, e não dispondo das concentrações de ferro disponível nos solos da Mina do Borralhal, poderemos mesmo assim admitir que, as concentrações de ferro nos solos apesar de mais baixas, encontram-se em concentrações mais elevadas sob formas disponíveis em Neves Corvo do que, na Mina do Borralhal, tendo assim o ferro sido absorvido pelas estevas em Neves Corvo em maior quantidade.

No sentido de quantificar a absorção do ferro pelas estevas da área em estudo foi adaptado o Coeficiente de Absorção Biológica (CAB), à semelhança do que foi utilizado para o cobre e, já aí descrita a adaptação feita relativamente aos autores PRATAS (1996), LEE *et al.* (1998) e, NAGARAJU *et al.* (2002).

Baseando-nos para o cálculo da CAB na média aritmética: $CAB = (Folha + Raiz) / Solo (NH_4Ac)$, obteve-se um valor de CAB 1,39 (Quadro 6.5.3).

Verifica-se então, que o quantitativo de ferro que a planta absorveu relativamente ao ferro disponível para a solução, é significativa, pois é superior a 1. Isto significa que o ferro solúvel é facilmente absorvido pela planta sob formas iónicas ou, que a absorção por parte da planta foi feita também por outras formas, como por exemplo os complexos solúveis orgânicos. Justificando assim um valor de CAB de 1,39.

O mapa da Figura 6.5.3.1 representa a distribuição espacial das classes de teores dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90% e 90-95% do ferro nas análises totais às folhas das estevas.

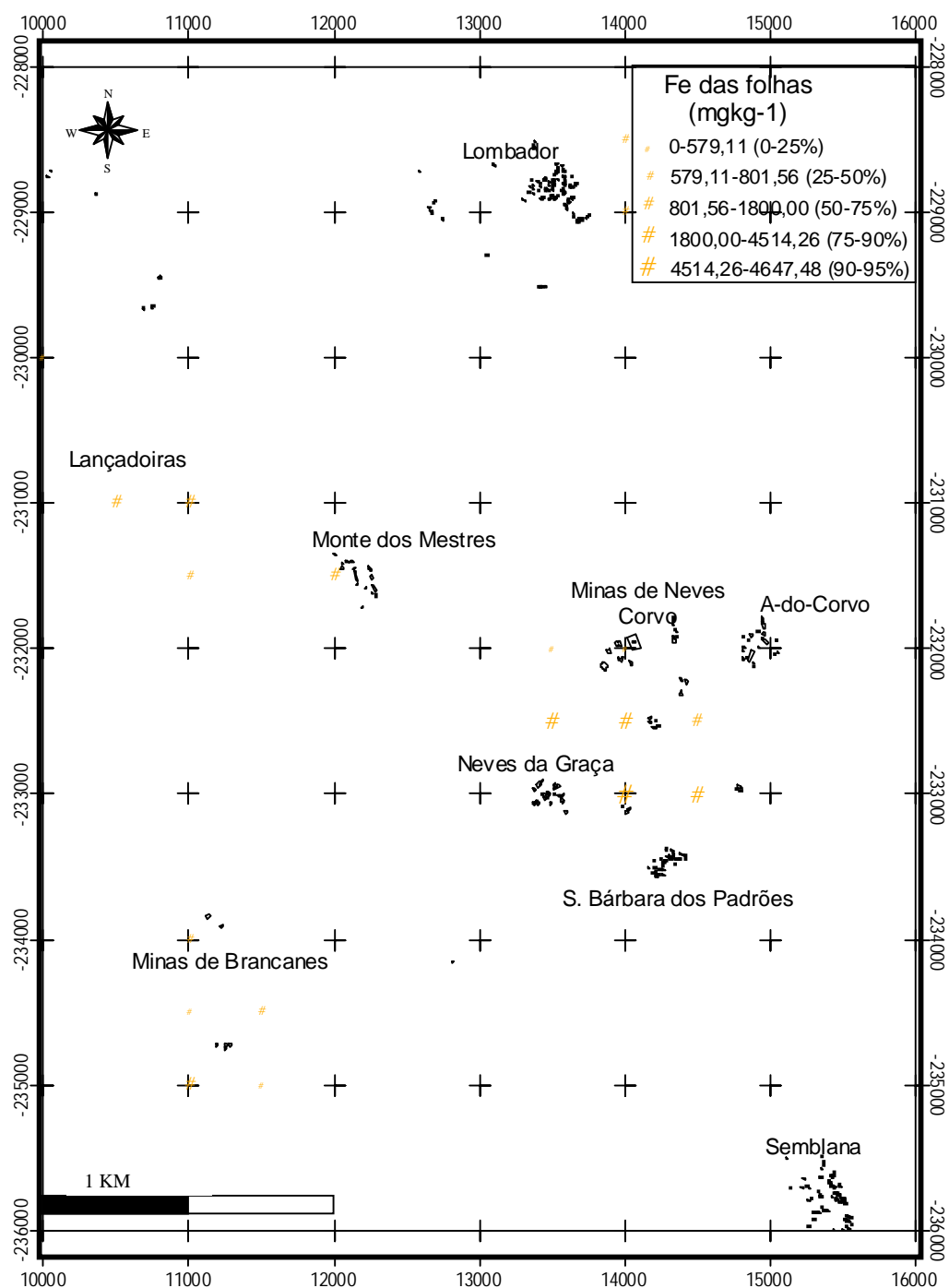


Fig. 6.5.3.1.- Representação espacial dos percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nas folhas das estevas

As concentrações em geral mais elevadas nas folhas das estevas, encontram-se junto à Mina de Neves Corvo. A influência da actividade mineira actual é visível, embora como já foi referido, a distribuição das amostras de esteva permita apenas a comparação com outras áreas mineiras como Brancanes e as minas antigas que se encontram a W da área nas formações do CVS e no Lombador.

O padrão de distribuição do elemento nas raízes é semelhante ao apresentado para as folhas, isto é, os locais que apresentam teores mais elevados nas folhas são geralmente os que apresentam teores mais elevados nas raízes. Há no entanto exceções como a amostra 79A em Lançadoiras e 175A junto à mina abandonada de Brancanes onde as concentrações nas raízes são mais elevadas.

A relações entre folha-solo (a) e raiz-solo (b) e o ferro disponível no solo extraído com acetato de amónio com as folhas (a) e raiz (b) da esteva podem ser observadas nos gráficos das Figuras. 6.5.3.2 e 6.5.3.3.

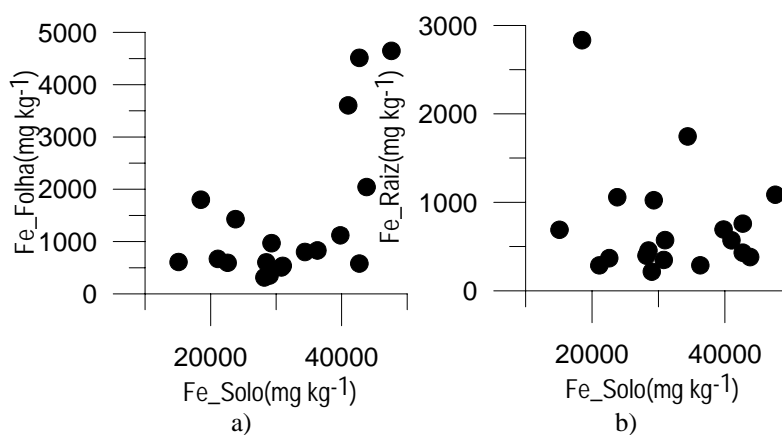


Fig 6.5.3.2. Representação da relação do Fe solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente

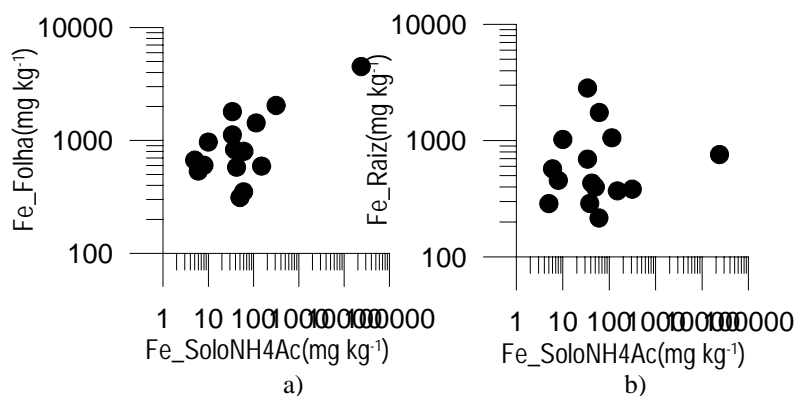


Fig 6.5.3.3 Representação da relação $\text{Fe_solo}(\text{NH}_4\text{Ac})$ -folha em a) e $\text{Fe_solo}(\text{NH}_4\text{Ac})$ -raiz em b) respectivamente

A relação entre a concentração do ferro no solo e nas folhas e nas raízes não é evidente. Os gráficos que correlacionam as concentrações de ferro na folha e raiz com o teor de ferro em posição de troca no solo são representados em escala bi-logarítmica para evitar o efeito da amostra 146A que não permite ver a relação entre a fracção de troca de

outras amostras do solo com as folhas e raízes cuja relação também neste caso não é evidente.

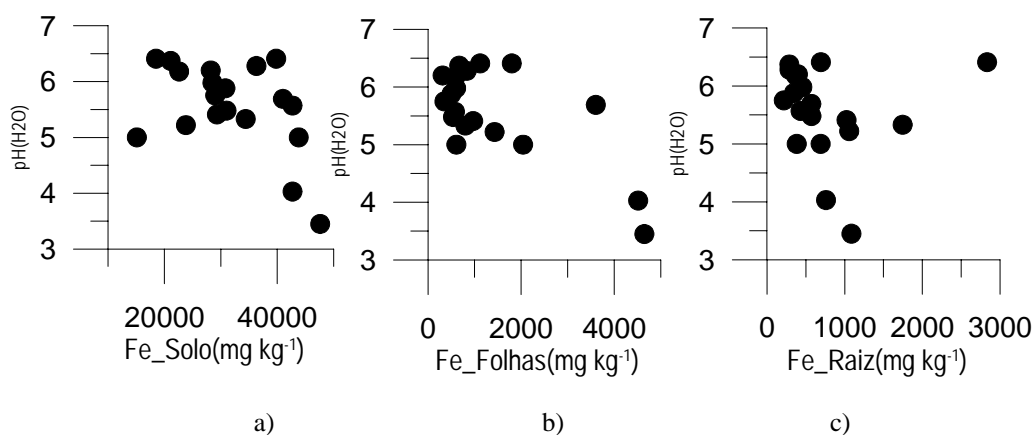


Fig.6.5.3.4. Representação gráfica da relação Fe_solo e pH no solo em a), Fe-folha e pH no solo em b) e Fe-raiz e pH no solo em c)

Na Figura 6.5.3.4 (a), (b) e (c) observa-se que os valores mais baixos de pH do solo correspondem às mais altas concentrações de Fe no solo e nas estevas, raiz e folha.

6.5.4. Ferro nos sedimentos

No Quadro 6.5.4. apresentam-se alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de ferro nos sedimentos da área em estudo.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.5.4. – Representação dos teores de Ferro nos sedimentos de Neves Corvo e dos sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Fe (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	(FERREIRA, 2000)
Mínimo	14900	3900
Máximo	46600	76400
Média aritmética	27818	25300
Média geométrica	27144	21900
Mediana	27100	24500
Moda	múltipla	
Variância	38668972	
Desvio padrão	6218	12700
Dmax(K-S)	0,08031(p>0,2)	
Dmax_log(K-S)	0,07877(p>0,2)	
Média aritmética de sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) = 35800		

O ferro na população de sedimentos deste estudo ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal.

A concentração de fundo do País para o ferro em metassedimentos é de 35800 mg kg⁻¹, sendo esta concentração superior à média aritmética dos teores de ferro para o País independentemente da litologia. Relativamente aos teores de fundo em sedimentos, a área em estudo apresenta teores ligeiramente superiores a estes. As concentrações de ferro nos sedimentos da área em estudo são em média ligeiramente inferiores às concentrações encontradas no horizonte superficial dos solos. Estes sedimentos são no entanto, em muito menor quantidade e restringidos a áreas de influência de ocorrências mineiras.

Na Figura 6.5.4.1 é apresentada a cartografia dos percentis do ferro nos sedimentos nas áreas amostradas. Na área mineira de Neves Corvo nomeadamente, junto à Ribeira de Oeiras a sul da mina na zona do meandro da ribeira e, junto às infraestruturas da mina de Neves Corvo, é onde se encontram os teores mais elevados em ferro nos sedimentos.

Junto à Mina de Brancanes, antiga exploração de cobre, também se observam algumas concentrações elevadas em ferro. Na zona do Lombador, zona de referência relativamente aos sedimentos por a sua drenagem não ser influenciada pela actividade mineira, os teores de ferro são mais baixos.

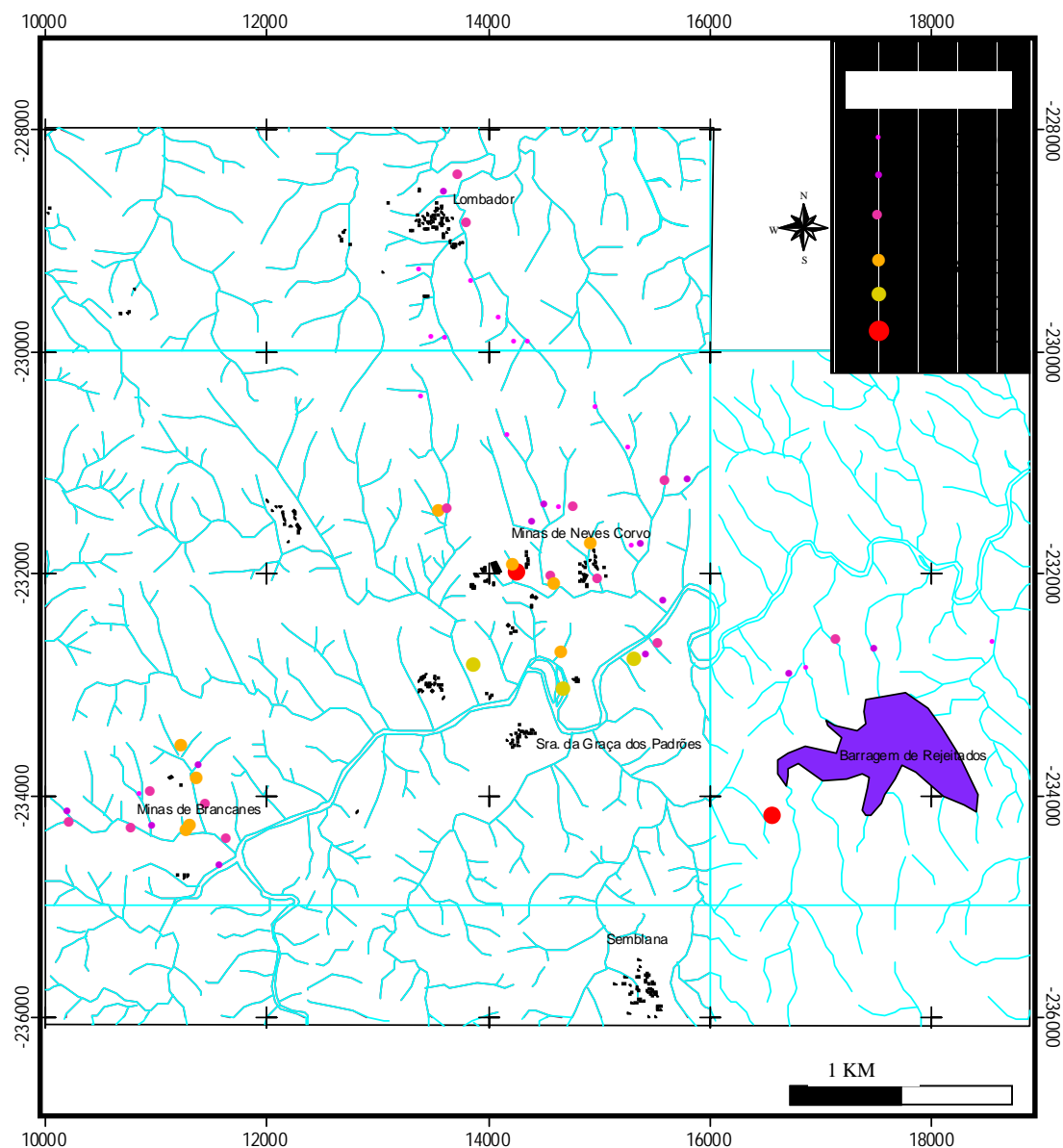


Fig. 6.5.4.1. -Representação espacial dos percentis do Ferro (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

6.6. Mn – MANGANÊS

O manganês é um elemento de transição do 7º Grupo da Tabela Periódica, sendo o 12º elemento mais abundante na Crusta Terrestre e foi observado em estado livre apenas em meteoritos. A sua aplicação é essencialmente na fabricação de ligas metálicas, visto ser um metal bastante resistente à corrosão. O manganês apresenta semelhanças tanto físicas como químicas com o ferro, sendo no entanto menos refratário e mais duro. Não é muito reactivo à temperatura ambiente, mas a alta temperatura a sua reactividade é significativa (COTTON *et al.*, 1999).

O manganês ocorre num conjunto considerável de depósitos de óxidos, óxidos hidratados ou carbonatos, sendo o principal mineral a pirolusite (MnO_2). Ocorre ainda em nódulos nos fundos oceânicos por vezes associado a níquel, cobre e cobalto. Na litosfera o manganês ocorre em média com concentrações de cerca de 1000 mg kg^{-1} . A razão para as altas concentrações e grande representatividade em rochas de diferentes origens, reside no facto do manganês ter raio iónico semelhante ao magnésio e ao cálcio podendo substituir ambos na estrutura dos silicatos. O manganês também substitui o ferro ferroso na magnetite. Existem pelo menos 100 minerais que contêm manganês como elemento essencial (ADRIANO, 1986). As concentrações médias de manganês nas rochas da região de Neves Corvo são de 630 mg kg^{-1} com valores mínimos de 30 mg kg^{-1} e máximos de 7100 mg kg^{-1} (GRIMES *et al.*, 1994).

Nos solos as concentrações mundiais de manganês total variam entre 20 e 10000 mg kg^{-1} , tendo sido considerada concentração média nos solos mundiais o valor 450 mg kg^{-1} . Nas suas ocorrências naturais nos solos o manganês apresenta-se normalmente em três estados de valência que são II, III e IV, que ocorrem em estruturas cristalinas, combinados com o oxigénio, carbonato e sílica. Geralmente o manganês ocorre com maior frequência em águas e soluções na valência 2+, com menor frequência do que este estado de oxidação ocorre a valência 4+, devido à baixa solubilidade dos minerais MnO_2 e, com a mais baixa frequência dos três ocorre a valência 3+ que ocorre em poucas fases sólidas pela sua rápida redução a 2+.

Segundo ADRIANO (1986) o manganês apresenta teores elevados no horizonte superficial dos solos, diminuindo nos horizontes intermédios do perfil e, volta a aumentar no horizonte C. O autor indica como principal razão para os valores elevados no horizonte superficial dos solos a sua absorção pelas plantas e a posterior deposição dos restos orgânicos ricos em manganês na superfície do solo. No entanto, o autor explica ainda que o elemento apresenta um quimismo complexo, pois apresenta-se em vários estados de oxidação, formando várias fases sólidas cristalinas e interagindo com óxidos de ferro tanto na forma aniónica como cationica. Além disso, nos processos de oxidação-redução do manganês intervêm tanto factores químicos como microbiológicos. Verifica-se ainda que para condições de pH e Eh baixos o manganês é mais facilmente solubilizado do que para condições de pH e Eh mais elevados.

A capacidade de oxidação do Mn(II) por parte de bactérias e fungos é ainda outro processo com grande importância ao nível ambiental (ADRIANO, 1986; ZHANG *et al.*, 2002).

Solos com muita matéria orgânica podem reter grande quantidade de manganês, devido à complexação do manganês com a matéria orgânica. Segundo PAGE (1962) *in* ADRIANO (1986), as mudanças da disponibilidade do manganês no solo, nomeadamente a sua diminuição, com variações no pH desse mesmo solo, não se devem à formação de óxidos de mais elevada valência de manganês (MnO₂) nem, à oxidação biológica do manganês por bactérias e fungos, mas sim à complexação do manganês pela matéria orgânica.

A deficiência de manganês que é observada em solos calcários e ao contrário a toxicidade em solos ácidos e em solos pantanosos, tem sido registada em solos de todas as zonas ao nível mundial. No entanto, o manganês é um elemento instável devendo a sua adsorção nas fases sólidas ou a sua solubilização no meio ser observadas com cuidado.

Verifica-se ainda uma forte interação entre os óxidos de manganês e o cobalto, assim, a maior parte do cobalto nos solos pode ficar indisponível para as plantas quando na presença de quantidades moderadas de Mn, provavelmente por os óxidos de manganês terem grande capacidade de reter aquele elemento na sua superfície. (ADRIANO, 1992; ALLOWAY, 1995).

Mecanismos de antagonismo também foram identificados entre o manganês e por exemplo o ferro em solos ácidos, estes dois elementos têm funções essenciais na nutrição da planta, no entanto, e em determinadas condições e para certas espécies de plantas, como foi testado, a toxicidade de um dos dois elementos nessas espécies vegetais poderia ser corrigida pela adição do outro elemento ao solo. Foi ainda concluído que tanto em concentrações normais de manganês como em concentrações deficientes, este é antagónico com a absorção de ferro por parte das plantas. As interações entre o manganês e outros elementos como o Cd, Pb, P, Si Ca e Mg também foram relativamente bem estudadas.

As plantas absorvem manganês sob a forma de Mn(II) e os factores que determinam as formas assimiláveis de manganês são os mesmos factores que permitem a redução do manganês para estados de oxidação mais baixos (ALLOWAY, 1995).

O transporte do manganês nas plantas é feito preferencialmente para os tecidos novos, sendo nestes que se encontram concentrações mais elevadas. Nos vários órgãos da

planta as concentrações de manganês são muito heterogêneas tendo as plantas também necessidades diferentes do elemento durante o seu ciclo vegetativo.

Nas plantas, e como função do seu metabolismo, o manganês apresenta comportamento semelhante ao do Ca^{2+} e Mg^{2+} . Todas as plantas têm necessidades diferentes de manganês mas, aparentemente, a função mais importante do manganês está relacionada com os processos de oxidação-redução que ocorrem na planta.

O manganês é componente específico de algumas enzimas, desempenha um importante papel no mecanismo fotossintético das plantas juntamente com o O_2 . Existe ainda uma relação, ainda que indirecta, entre a concentração de manganês nas plantas e a assimilação pelas mesmas de azoto.

A deficiência em manganês está associada, embora não seja uma certeza, à presença de calcários nos solos, que lhes confere pH neutro a básico levando à precipitação do Mn sob a forma de óxidos e ainda à ausência ou baixo teor de matéria orgânica.

Ao contrário, níveis de toxicidade do manganês nas plantas estão geralmente associados a solos de pH ácido e consequentemente à presença de altas concentrações de manganês solúvel. No entanto, em solos com drenagem deficiente que podem levar à saturação dos solos em água, o pH pode diminuir e, conjugado com a redução do Mn levar a um aumento da solubilidade do elemento, criando níveis de toxicidade.

Nas plantas, a concentração normal de manganês pode variar entre 30 e 500 mg kg^{-1} e, a deficiência crítica do elemento situa-se entre 15 e 25 mg kg^{-1} . Por outro lado, os níveis de toxicidade apesar de variáveis, começam a manifestar-se em plantas normais acima de 500 mg kg^{-1} podendo, no entanto, haver plantas resistentes que chegam a ter 1000 mg kg^{-1} . Os teores de fundo mundial para plantas herbáceas variam entre 17 e 334 mg kg^{-1} e em trevo de 25 a 119 mg kg^{-1} .

Na área em estudo o elemento é analisado nos solos, estevas e sedimentos. Os resultados são apresentados em seguida.

6.6.1. Manganês nos solos

No sentido de observar o comportamento do manganês nas amostras de solos colhidos tanto na 1ª Campanha como na 2ª Campanha, foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.6.1.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.6.1. – Estatísticos sumários do Manganês presente nas duas populações de solos que representam a área

Mn (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	75	91	190
Máximo	4438	4225	4300
Média aritmética	799	964	
Média geométrica	628	771	980
Mediana	610	706	
Moda	597	380	
Variância	440915	560792	
Desvio Padrão	664	749	
Dmax(K-S)	0,22658(p<0,01)	0,197697(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,08751(p>0,15)	0,077455(p>0,2)	
Solos argilosos (KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985)			
Média (7 países)		420-475	
(ALVARENGA, 1997) (média, Mina de Aljustrel)			888

Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos de manganês mais baixos do que nos solos colhidos na 1ª Campanha. No entanto, em média, os teores de manganês dos solos colhidos na 2ª Campanha são mais elevados do que os dos solos colhidos na 1ª Campanha. Os teores médios mundiais de manganês para as concentrações totais são de 450 mg kg⁻¹. Assim, verifica-se que as concentrações, tanto das amostras colhidas na 1ª como na 2ª campanhas, representam quase o dobro da concentração considerada de fundo, o mesmo acontece com os valores registados por ALVARENGA (1997) em Aljustrel e por GRIMES *et al.* (1994) em Neves Corvo. Embora os solos ácidos reúnam condições favoráveis para a mobilização do manganês pelo menos das camadas mais superficiais dos solos, neste estudo, verificou-se que as amostras apresentam concentrações elevadas de manganês podendo estas dever-se à formação dos óxidos de manganês e à formação de coprecipitados com o ferro. A complexação com a matéria orgânica é também uma justificação para a imobilização do manganês nestes solos.

A distribuição espacial do manganês na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.6.1.1 e 6.6.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos nas duas campanhas, foi escolhida a população de teores de manganês que apresentava percentis mais elevados e esses, foram utilizados nas duas cartografias. Foram neste caso escolhidos os percentis das amostras de solo colhidos na 2ª Campanha. Ambas as populações se ajustam melhor a uma população lognormal.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

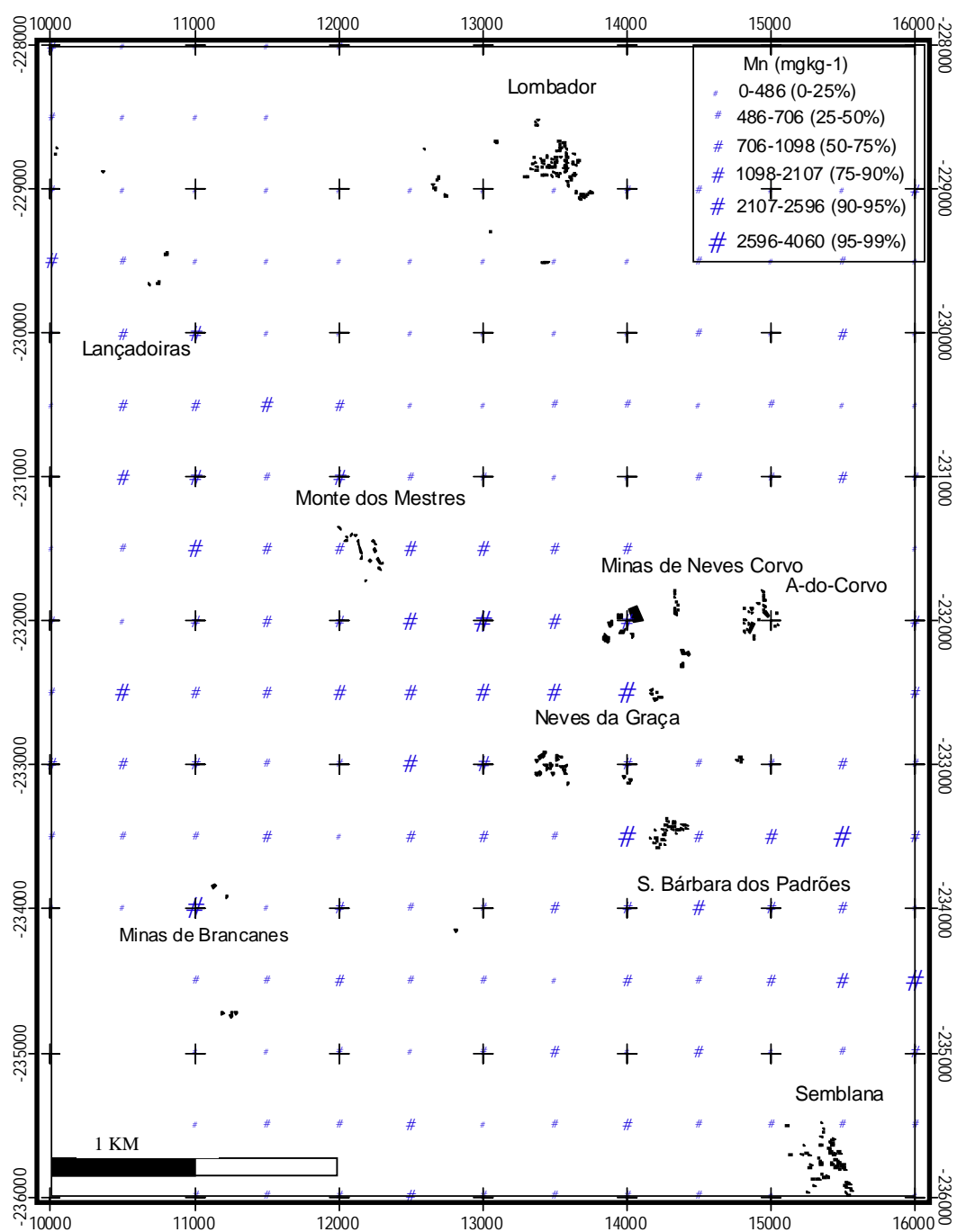


Fig. 6.6.1.1.- Representação espacial das classes de percentis do Manganês (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

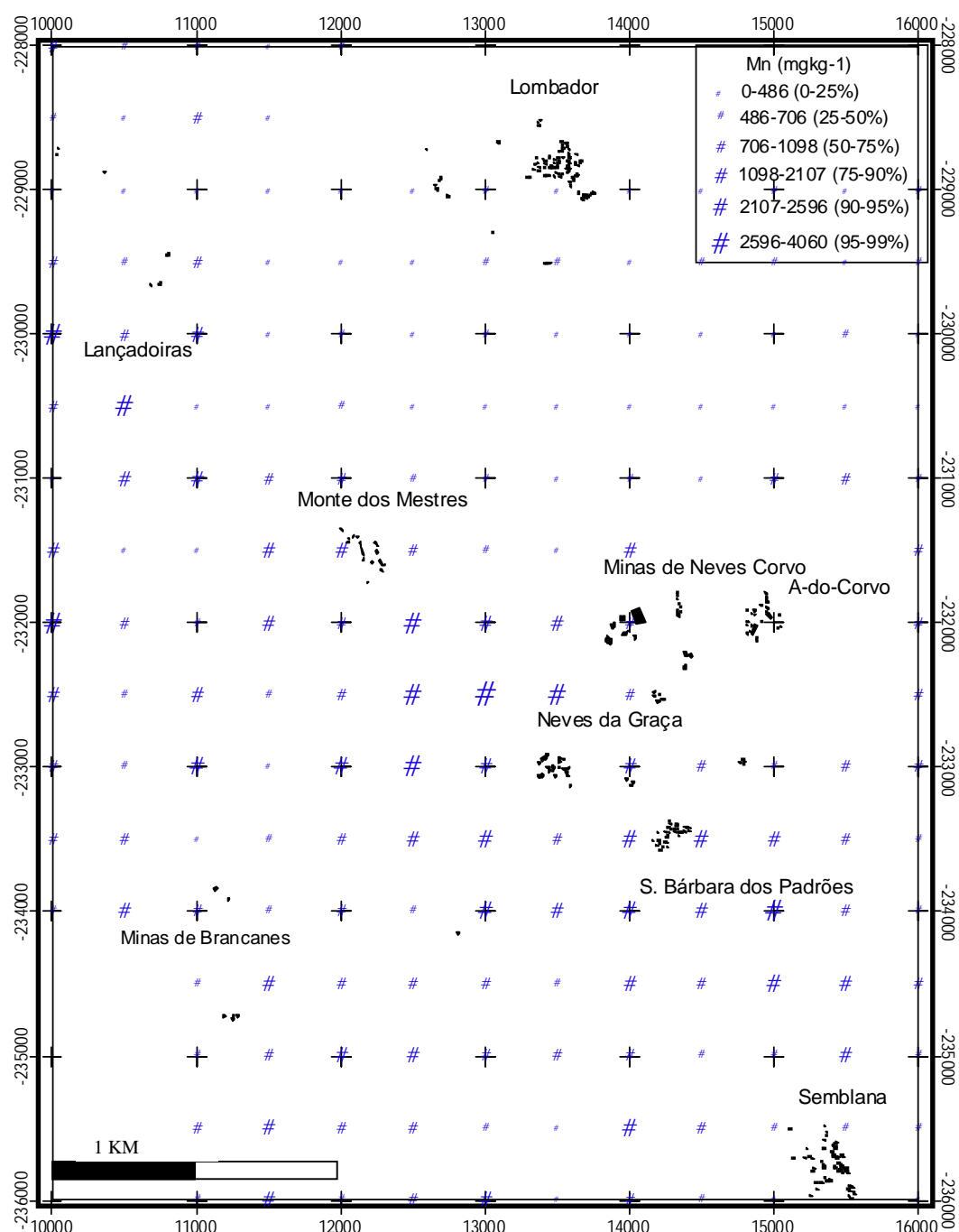


Fig. 6.6.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Manganês (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

A distribuição espacial do manganês nos solos colhidos na 1ª Campanha representa essencialmente a distribuição litológica na área sendo os teores mais elevados encontrados nas formações do CVS com uma disposição NW-SE. No entanto, a NW desta área existem ainda mineralizações de manganês. No mapa que representa a distribuição espacial do manganês nas amostras superficiais dos solos da 2ª Campanha, observa-se uma maior

concentração do elemento junto à mina de Neves Corvo e a sul desta junto à Ribeira de Oeiras e ainda um pouco mais para sul até próximo de Semblana. Aparentemente, a actividade de 10 anos de exploração é observada na diferente distribuição do manganês nos dois mapas.

6.6.2. Extracções parciais do manganês nos solos da 2ª Campanha

A Figura 6.6.2.1 representa o gráfico dos teores de manganês expressos em percentagem das diferentes extracções parciais obtidas para cada amostra.

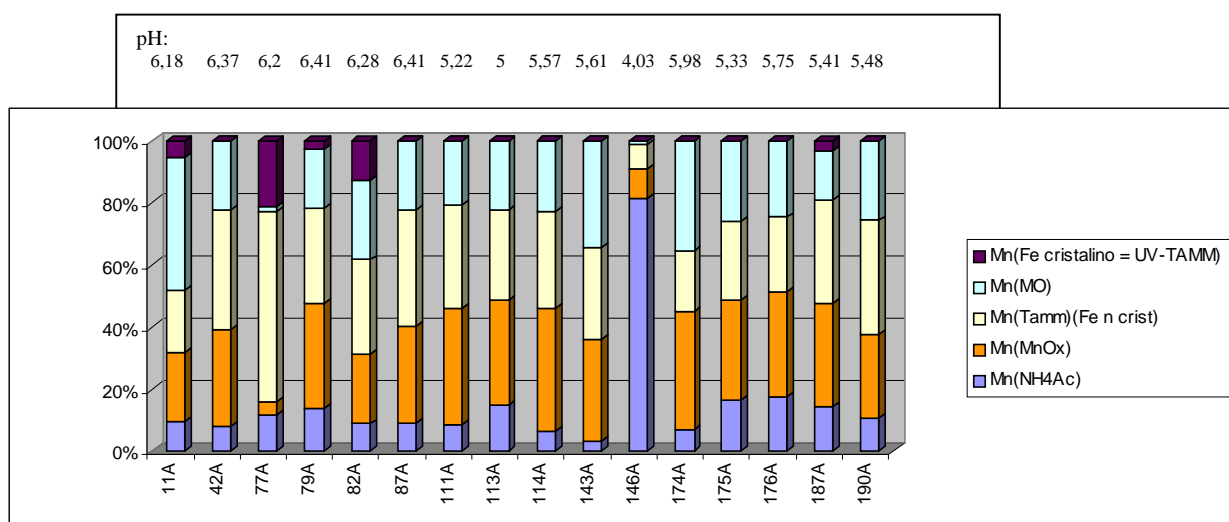


Fig. 6.6.2.1. - Representação gráfica dos solos analisados para Mn nas extracções parciais em percentagem de extracção

Em todas as amostras de solos aqui analisadas, excepto para a amostra 146A, o manganês encontra-se quase todo retido nas fracções correspondentes aos óxidos de manganês, aos óxidos de ferro não cristalino e à matéria orgânica. Na verdade, a amostra 146A com pH de 4,03 na qual cerca de 80% do manganês se encontra em forma disponível associado à fracção de troca, é a amostra que possui uma concentração total relativamente baixa de manganês, que pouco excede os 1000 mg kg^{-1} pois este terá sido possivelmente removido. A amostra 143A cujo manganês se encontra em grande parte associado às fracções dos óxidos de ferro não cristalino, óxidos de manganês e complexado na matéria orgânica apresenta concentrações totais de mais de 2000 mg kg^{-1} apesar do seu pH ter o valor de 5,61. Na amostra 77A com pH de 6,2 o manganês encontra-se em grande parte retido na fracção dos óxidos de ferro não cristalino e cristalino atingindo a concentração de 4060 mg kg^{-1} . No caso deste elemento as amostras colhidas na proximidade das áreas

mineiras ou das zonas de maior vegetação não parecem favorecer alguma das fracções extraídas, como seja por exemplo a fracção de troca. No entanto, as propriedades não estudadas dos solos podem também justificar a variabilidade de distribuição do manganês nas várias fracções destes solos.

Na Figura 6.6.2.2 está representada a distribuição do manganês expresso em mg kg^{-1} para cada extracção parcial e para cada amostra.

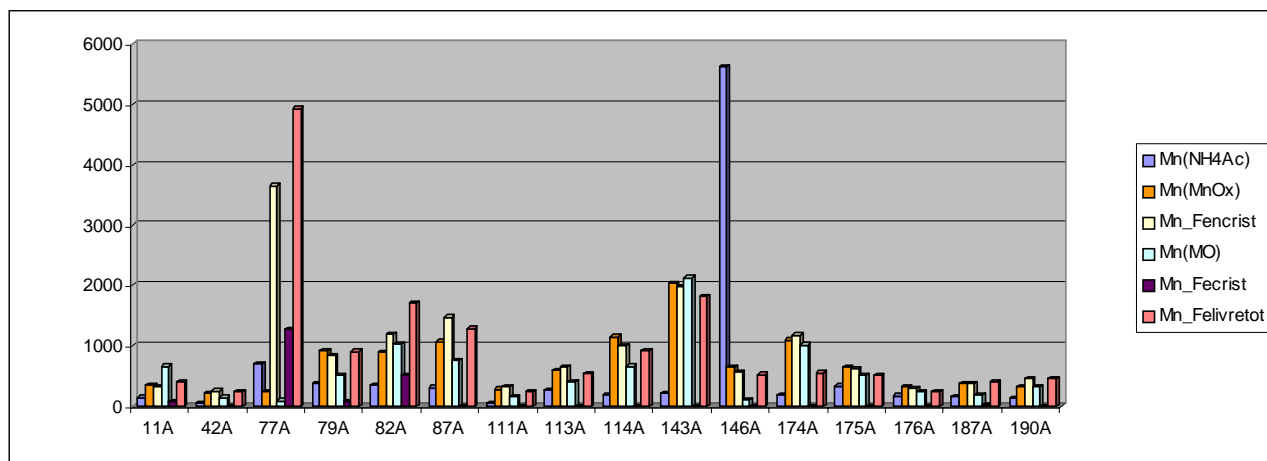


Fig. 6.6.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Mn nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}

Destaca-se a quantidade de manganês associada à fracção de ferro livre total na amostra 77A e, na fracção de troca da amostra 146A.

6.6.3. Manganês nas estevas

No Quadro 6.6.3 constam os estatísticos básicos do manganês, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes, comparados com os dos solos colhidos na 2ª Campanha nos mesmos locais e na mesma altura, para o total de manganês e para o manganês de troca (extracção com NH_4Ac).

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.6.3. - Estatísticos do Manganês na folha e raiz da esteva e horizonte superficial dos solos (total e extraído com NH_4Ac)

Mn (mg kg^{-1}) CAB=(F+R)/S =2,15	Folhas	Raiz	Solo a)	NH_4Ac Solo
Média aritm.	873,4	381,1	1217	583
Média geom.	754	338	910	251
Mediana	737,4	307,5	1017	205
Moda	-----	-----	-----	
Mínimo	272,7	205,6	91	54
Máximo	2852,2	1232,9	4060	5626
Variância	316945,4	57224,6	955613,8	1832450
Desvio Pad	563	239,2	977,6	1354

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se tem plantas

Verifica-se que, a maior concentração de manganês nas folhas e nas raízes correspondem à mesma planta (146A), que por sua vez, corresponde ao local com maior concentração de manganês disponível e com mais baixo pH. Este facto confirma as afirmações de ADRIANO (1986) que refere que a relação entre as concentrações de manganês disponível nos solos e o manganês contido nas plantas nestes desenvolvidos é directa e depende do pH do solo.

As concentrações de manganês nas folhas destas estevas são superiores às concentrações de manganês das raízes. Segundo KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) o manganês é conhecido por ser absorvido pelas plantas e translocado rapidamente dentro da planta, não sendo assim acumulado nas raízes.

Verifica-se mais uma vez que a esteva, apresenta concentrações de manganês muito superiores aos níveis apontados como níveis de toxicidade para outras plantas, assim sendo, para níveis de toxicidade referidos como aproximadamente 1000 mg kg^{-1} , a esteva do local 146A apresenta concentrações de 2852 mg kg^{-1} nas folhas e 1233 mg kg^{-1} nas raízes. Os níveis de toxicidade, atrás referidos, são ainda ultrapassados nas folhas das estevas colhidas em 11A situado no Lombador, 77A e 87A localizada na região NW do CVS na zona de Lançadoiras e 174A e 176A, na área mineira de Brancanes. Com excepção do solo 146A o manganês disponível nos solos aqui analisados representa em média cerca de 23% do manganês total. Este solo (146A) desenvolvido nas aluviões da Ribeira de Oeiras continua a receber as águas desta e daí poder apresentar na solução do solo, que contribui para a fracção disponível dos elementos, teores elevados de manganês.

O manganês disponível nos solos analisados apresenta quantidades inferiores às encontradas nas estevas. Isto significa que as plantas acumulam muito mais manganês do que aquele que está disponível no solo, no entanto cerca de 20% da concentração de manganês também se encontra na matéria orgânica e pode ainda ser absorvido pelas plantas. Segundo ADRIANO (1992) a adsorção do Mn^{2+} em compostos orgânicos é feita através de complexos de esfera externa quando ocorre a pH baixo e, de esfera interna quando ocorre a pH elevado. Visto os solos presentes serem relativamente ácidos, a adsorção do manganês por parte da matéria orgânica pode ser reversível para os solos mais ácidos permitindo a assimilação do manganês a curto prazo por parte da planta. Nos solos com valores de pH mais elevados não seria reversível. Assim, e comparando as concentrações de manganês na esteva e as concentrações no solo (tanto totais como disponíveis ou disponíveis a curto prazo), verifica-se que, muito provavelmente a esteva é uma planta acumuladora de manganês (Figura 6.6.2.3).

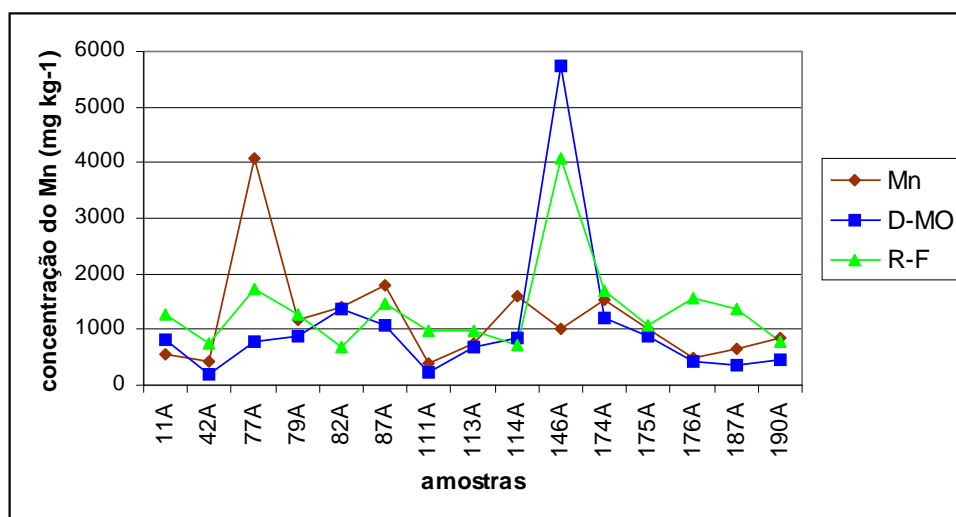


Fig. 6.6.2.3.-Representação das concentrações do Manganês total no solo (Mn), disponível + matéria orgânica (D-MO) e na esteva, raiz e folha (R-F)

Na amostra 77A as concentrações de manganês nas fracções disponível e da matéria orgânica são menores do que a concentração de manganês na esteva, e apesar de grande parte do manganês desse solo estar na fracção óxidos de ferro não cristalino, e de o pH desse solo ser 6,2, aparentemente a planta acumulou manganês. O coeficiente de absorção biológica obtido a partir das concentrações na planta e do solo na fracção disponível para a planta, tem o valor de 2,15. Este valor mostra o quanto estas plantas assimilam de manganês relativamente ao que existe disponível nos horizontes superficiais

dos solos, reforçando a indicação anterior de a esteva ser uma planta acumuladora do elemento.

O mapa da Figura 6.6.3.1 representa a distribuição espacial das classes de teores dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90% e 90-95% do manganês nas análises totais às folhas das estevas.

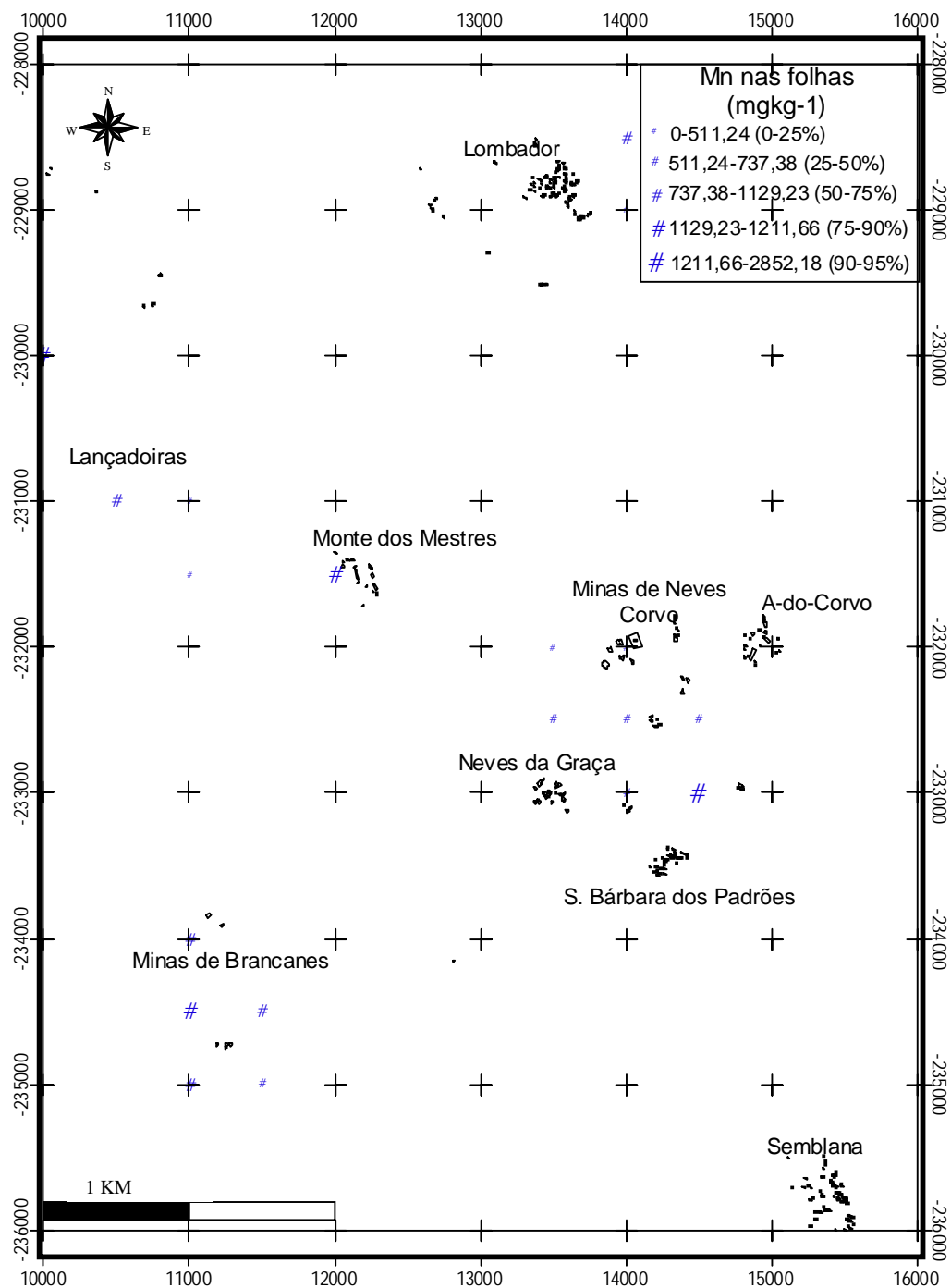


Fig. 6.6.3.1.- Representação espacial dos percentis do Manganês (mg kg⁻¹) nas folhas das estevas

O valor mais elevado de manganês nas folhas das estevas encontra-se junto à Mina de Neves Corvo. Há também teores elevados em Monte dos Mestres e Mina de Brancanes. As concentrações do manganês nas raízes da esteva apesar de serem mais baixas do que nas folhas são proporcionais a estas, ou seja, aumentam quando as concentrações aumentam nas folhas.

Os gráficos da Figura 6.6.3.2. representa a relação folha-solo (a) e raiz-solo (b) da concentração do manganês total e a Figura 6.6.3.3 representa o manganês extraído por acetato de amónio em relação à concentração deste elemento nas folhas (a) e raízes (b).

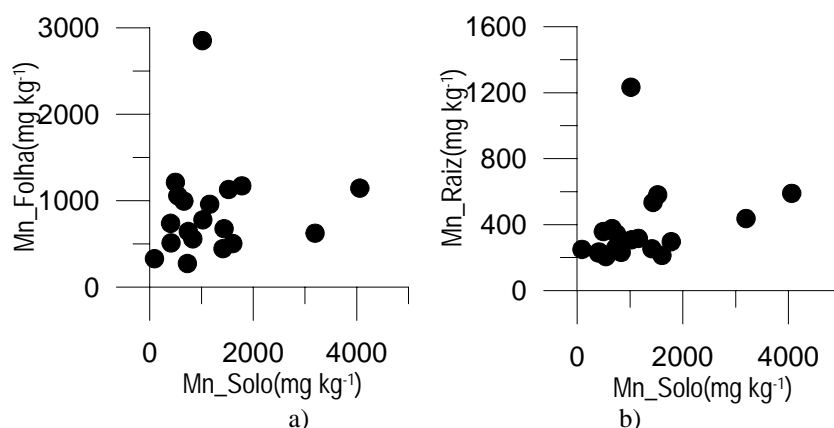


Fig 6.6.3.2. - Representação da relações Mn_solo-folha em a) e Mn_solo-raiz em b) respectivamente

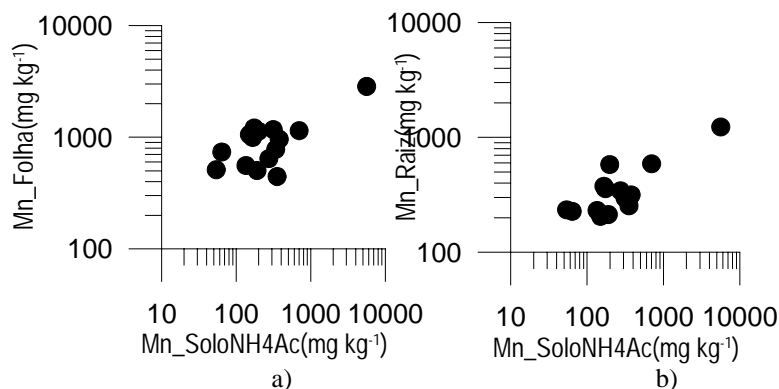


Fig 6.6.3.3 Representação da relação Mn_ solo(NH₄Ac)-folha em a) e Mn_ solo(NH₄Ac)-raiz em b) respectivamente

As concentrações elevadas de Mn nos solos nem sempre correspondem a concentrações elevadas de Mn nas folhas e raízes, havendo apenas para algumas amostras relação entre as concentrações de manganês total nos solos com as concentrações nas estevas nos mesmos locais. Na Figura 6.6.3.3. a amostra 146A controla a distribuição das concentrações nos gráficos daí a sua representação em bi-logarítmo para melhor observar a relação entre o manganês da fracção de troca com a concentração deste elemento nas

folhas e raízes. Verifica-se haver alguma relação entre o Mn na fracção de troca e a sua concentração nas estevas.

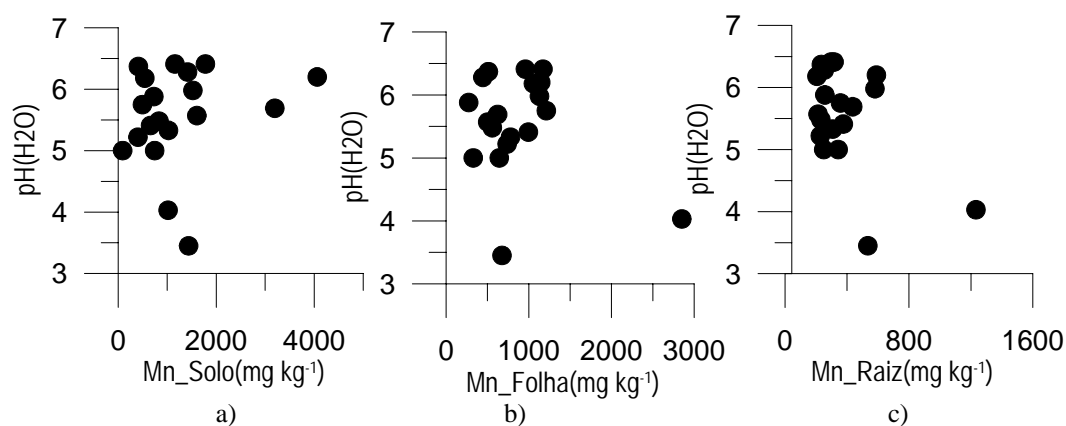


Fig. 6.6.3.4. Representações gráficas da relação Mn-solo e pH no solo em a), Mn-folha e pH no solo em b) e Mn-raiz e pH no solo em c)

A relação entre as concentrações de manganês no solo (a) e o valor do pH não é muito nítida parecendo que, em alguns casos, a maiores valores de pH correspondem maiores valores de manganês no solo e, noutros caso parece verifica-se o contrário. A acção conjunta de pH-Eh ao nível de microssistemas por exemplo ao nível do ambiente radicular, estará possivelmente na origem desta relação (ADRIANO, 1986). A relação do pH no solo com as folhas e raízes das estevas não é nítida.

6.6.4. Manganês nos sedimentos

No Quadro 6.6.4 apresentam-se alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de manganês nos sedimentos da área em estudo.

Quadro 6.6.4. – Representação dos teores de Manganês nos sedimentos de Neves Corvo e de sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Mn (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	(FERREIRA, 2000)
Mínimo	212	32
Máximo	2063	19878
Média aritmética	611	690
Média geométrica	543	444
Mediana	540	411
Moda	451	
Variância	120912	
Desvio padrão	348	1221
Dmax(K-S)	0,173027(p<0,1)	
Dmax_log(K-S)	0,074287(p>0,2)	
Média aritmética de sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) = 635		

O manganês nos sedimentos amostrados nesta região, ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal. As concentrações de fundo do País em manganês dos sedimentos de corrente (FERREIRA, 2000) são em média um pouco superiores aos valores encontrados nestes sedimentos. Por outro lado, as concentrações médias encontradas para os sedimentos de corrente derivados de litologias de metassedimentos são muito aproximadas às concentrações encontradas nos sedimentos deste estudo.

Os valores de Mn nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são superiores no que diz respeito ao valor mínimo e inferiores relativamente ao valor máximo dos solos superficiais também analisados nesta região.

A distribuição espacial dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99% que pode ser observada na Figura 6.6.4.1.

Verifica-se que é, na exploração mineira actual em Neves Corvo e nas aluviões da Ribeira de Oeiras, que as concentrações de manganês são mais altas, aparecem ainda valores anómalos em Brancanes, possivelmente em consequência da exploração mineira antiga e no Lombador.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

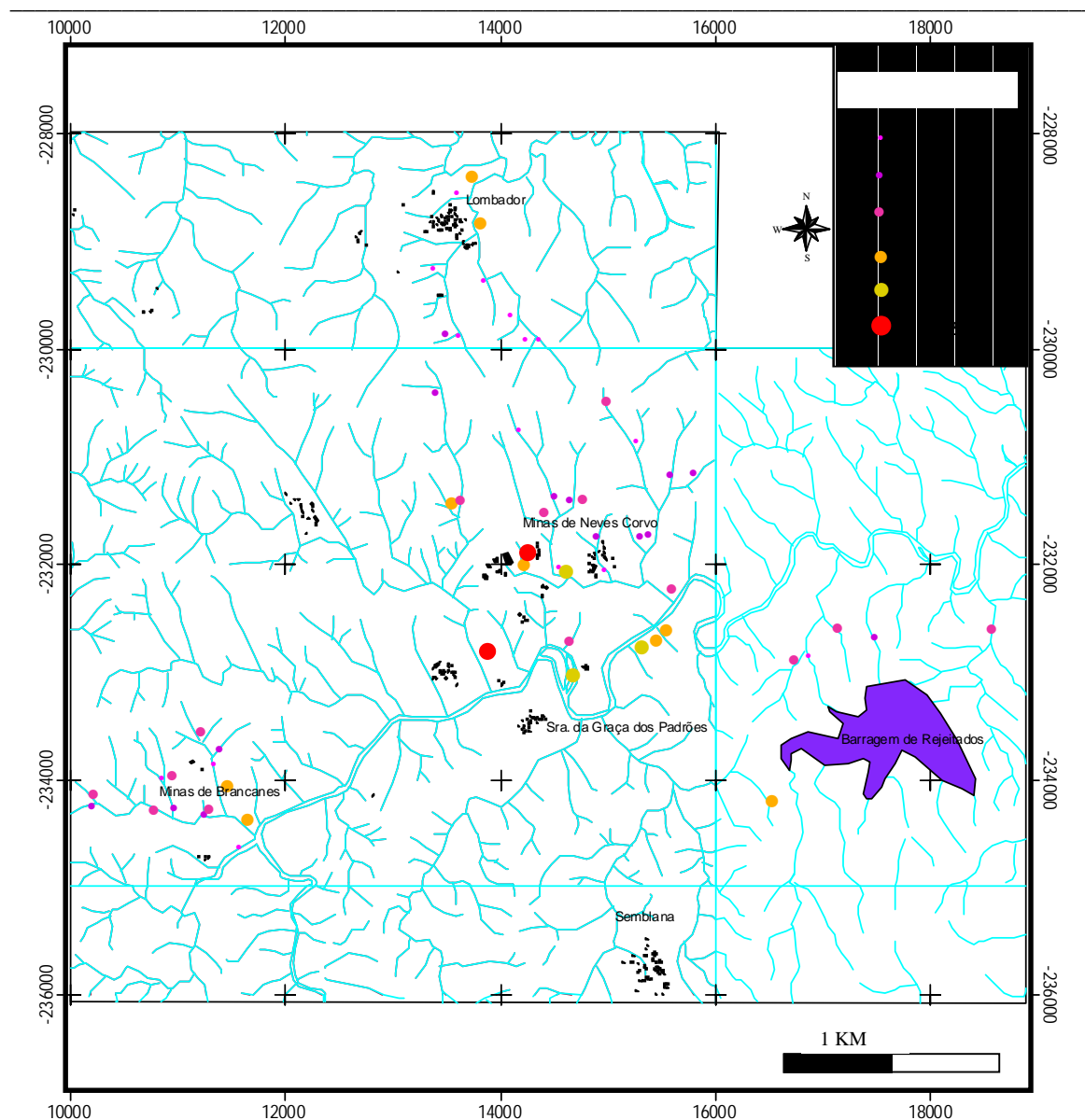


Fig. 6.6.4.1. - Representação espacial dos percentis do Manganês (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

6.7 Pb – CHUMBO

O chumbo pertence ao Grupo 14 da Tabela Periódica, e é um metal azul acinzentado que funde a 327°C . O seu ponto de fusão baixo é a razão pela qual é utilizado desde há 5000 a. C. como o foi no Antigo Egipto onde se usava na fabricação de moedas e cosméticos. Na actualidade o chumbo é usado no fabrico de munições, em ligas metálicas nomeadamente, com antimónio para a fabricação de baterias, e com estanho para soldaduras. Os óxidos de chumbo são ainda usados em tintas (ALLOWAY, 1995). Visto tratar-se de um elemento de risco para a saúde, tem nos últimos anos recebido grande atenção. As principais origens de chumbo nos solos podem resultar da intervenção humana

através: da actividade mineira; da utilização de pesticidas e fertilizantes, da utilização de resíduos de esgotos na agricultura e ainda; por exaustão dos escapes dos automóveis por aerossóis (ALLOWAY, 1995).

O chumbo ocorre especialmente em rochas ácidas com concentrações médias na ordem de 10 a 40 mg kg⁻¹ enquanto nas rochas ultramáficas a sua concentração não ultrapassa 0,1 a 10 mg kg⁻¹. O chumbo na forma Pb²⁺ faz substituições isomórficas com K⁺ na estrutura dos silicatos, ou com Ca²⁺ na estrutura dos carbonatos e das apatites e também com o, bário e o estrôncio tanto na estrutura dos minerais, como nos locais de adsorção na superfície das fases sólidas (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

As associações geoquímicas do chumbo, importantes na prospecção de minérios são com os seguintes elementos: Ag, Cu, Zn e Cd na maioria de depósitos de Pb; depósitos de sulfuretos com Pb mais Ag, Zn, Cd, Cu, Ba, Sr, V, Cr, Mn, Fe, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se, Hg e Te; em carbonatos ocorre com Zn e Cd (LEVINSON, 1980).

Durante a alteração das rochas os sulfuretos de chumbo oxidam-se lentamente libertando o Pb que pode em seguida formar carbonatos ou, ser incorporado nos minerais argilosos, em óxidos de ferro e manganês e na matéria orgânica. A concentração natural do chumbo nos solos resulta das rochas originárias, contudo, em áreas poluídas o elemento pode apresentar concentrações muito elevadas especialmente nos horizontes superficiais dos solos. Porém, é por vezes difícil distinguir a origem antrópica da origem natural do chumbo nos solos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação Pb(II) e Pb(IV), mas em termos ambientais é a forma reduzida Pb²⁺ aquela que pode ser mais gravosa. No entanto, o Pb⁴⁺ é pela positiva também importante no meio pois forma fases sólidas insolúveis na água.

A mobilidade do elemento no ambiente secundário é baixa na maioria dos ambientes oxidantes sendo imóvel em ambiente redutor pois está normalmente contido em sulfuretos. O chumbo forma carbonatos, sulfatos e fosfatos que são bastante insolúveis, por isso a galena, a cerussite e a anglesite têm apenas mobilidade mecânica na fracção pesada dos sedimentos e solos (LEVINSON, 1980).

Nos solos há registos de concentrações médias de chumbo entre 17 e 29 mg kg⁻¹ com valores mais altos em solos orgânicos, da ordem dos 30 mg kg⁻¹, sendo a estimacão média de concentrações mundiais de chumbo em solos de 25 mg kg⁻¹. Os valores de

chumbo dos solos, considerados tóxicos para as plantas, variam entre 100 e 500 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Aparentemente, o chumbo acumula-se naturalmente no horizonte superficial dos solos, e a fracção disponível de chumbo nos solos representa cerca de 0,05% do chumbo total. No entanto, ensaios feitos em solos contaminados mostraram que, o chumbo disponível representava entre 0,05 % e 0,13%, o que significa que, aparentemente, os solos contaminados podem ter maiores percentagens de chumbo disponível do que os solos não contaminados (ALLOWAY, 1995). Por outro lado, a imobilidade do chumbo nos solos pode ser explicada, não só pela presença da matéria orgânica que, além de reter outros elementos, também retém o chumbo, formando neste caso complexos insolúveis, mas também, pela formação de PbS relativamente insolúvel.

Segundo a compilação de trabalhos feita por ADRIANO (1986) a adsorção de chumbo por parte dos óxidos de manganês é muito superior à que se obtém nos óxidos de ferro e, além disso, o chumbo é aí adsorvido mais fortemente. Este facto pode ser responsável pela grande acumulação de chumbo nos solos ricos em óxidos de manganês. No entanto, o chumbo parece encontrar-se preferencialmente em áreas onde os solos apresentam grande percentagem de matéria orgânica (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; VRECA *et al.*, 2001).

Os factores que afectam a disponibilidade e a mobilidade do chumbo nos solos têm sido referidos na bibliografia e os seus efeitos estudados. Assim, a textura do solo, a mineralogia da fracção argilosa, o pH, a matéria orgânica, a capacidade de troca catiónica e ainda, as características inerentes às plantas, são factores que afectam a disponibilidade e a mobilidade do chumbo. Solos cuja composição apresente maior percentagem de minerais argilosos, poderão em princípio possuir um maior número de locais de troca catiónica e portanto, são mais capazes de reter o chumbo nas suas superfícies o qual estará em forma disponível a curto ou médio prazo. A retenção do chumbo no horizonte superficial dos solos tem principalmente a ver com a formação de complexos orgânicos insolúveis que retêm o chumbo, impedindo a sua mobilização. O pH dos solos é inversamente proporcional ao conteúdo encontrado especialmente nas raízes das plantas, fenómeno aliás comum a outros metais. As características das próprias plantas nomeadamente das folhas podem também facilitar a absorção do chumbo através da superfície dos tecidos foliares e portanto por via aérea e não radicular, o que obviamente torna a concentração do chumbo

na planta, nesse caso, independente das características dos solos (ADRIANO, 1986).

Nas plantas, o chumbo ocorre naturalmente, no entanto não parece ter um papel essencial no seu metabolismo, sendo a concentração de chumbo considerada necessária para a planta de cerca de 2 a 6 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Porém, parece que os sais de chumbo como $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ são importantes no crescimento das plantas. Em solos contaminados e sem mineralizações conhecidas nas proximidades, as concentrações de chumbo nas plantas variam entre 0,1 a 10 mg kg^{-1} , sendo em média de 2 mg kg^{-1} . As plantas podem no entanto acumular grandes quantidades de chumbo, nomeadamente plantas de consumo humano como as alfaces que podem atingir, como já foi observado em áreas muito contaminadas, cerca de 0,15% de chumbo, tendo a planta assimilado o chumbo tanto por via radicular como foliar (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

O chumbo não é um elemento muito mobilizável no interior da planta, pois em regra, após ser absorvido pelas raízes é imobilizado nas paredes das células da própria raiz, sendo por isso encontrado em maiores quantidades nas raízes, do que nas folhas ou outros órgãos das plantas. Quantidades que no solo podem atingir os 800 mg kg^{-1} de chumbo podem também obter-se nas raízes de certas plantas. Tem-se também verificado a ocorrência de uma correlação positiva entre as concentrações de Pb contidas nos solos e nas raízes das plantas neles desenvolvidas, sendo por isso o chumbo considerado importante em termos de prospecção biogeoquímica (ADRIANO, 1986).

O efeito tóxico da concentração do elemento nos tecidos das plantas tem essencialmente a ver com a sua influência no processo fotossintético e na inibição da respiração devido ao distúrbio que este causa em reacções de transferência de electrões. A toxicidade provocada pelo excesso de chumbo afecta ainda as funções de mitose e a absorção de água, e inibe a actuação do chumbo no metabolismo das enzimas do cálcio. Está ainda provado que a deficiência de enxofre aumenta o transporte de chumbo para as partes aéreas da planta, pois em sua presença este movimento é dificultado. O fósforo é conhecido por reduzir o efeito tóxico do chumbo pois forma fosfatos de chumbo insolúveis nas plantas ou nos solos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

As concentrações e comportamento do elemento nos solos, sedimentos e estevas nesta região mineira são apresentados em seguida.

6.7.1. Chumbo nos solos

No sentido de observar o comportamento do chumbo nas amostras de solos colhidos tanto na 1ª como na 2ª campanhas, foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.7.1.

Quadro 6.7.1. – Estatísticos sumários dos teores de Chumbo das duas populações de solos que representam a área

Pb (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	5	10	7
Máximo	596	183	110
Média aritmética	34	27	
Média geométrica	27	23	18
Mediana	27	20	
Moda	27	Múltipla	
Variância	2534	551	
Desvio padrão	50	24	
Dmax(K-S)	0,323676(p<0,01)	0,294548(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,136769(p<0,01)	0,195746(p<0,01)	
Solos argilosos (5 países)			
(KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985)		16,6-48	
(PRATAS, 1996) solos Mina do Borralhal		64,8	
(FARAGO <i>et al.</i> , 1992) solos de Neves Corvo		26,6	
(ALVARENGA, 1997) Solos da Mina de Aljustrel)		1022	

Ambas as populações de solos se ajustam melhor a uma população lognormal. Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos de chumbo muito mais baixos do que nos solos colhidos na 1ª Campanha. Em relação à média, também se verifica que os teores de chumbo nos solos colhidos na 2ª Campanha são mais baixos do que os dos solos colhidos na 1ª Campanha.

Os teores médios mundiais das concentrações totais de chumbo variam entre 16 e 48 mg kg⁻¹. Assim, verifica-se que neste estudo, as concentrações tanto das amostras de solos colhidas na 1ª como na 2ª campanhas apresentam níveis médios considerados de fundo geoquímico. Os teores encontrados por FARAGO *et al.* (1992) e GRIMES *et al.* (1994) em Neves Corvo são também considerados teores de fundo. O mesmo não acontece com os valores registados por ALVARENGA (1997) em solos de Aljustrel onde, considerando 48 mg kg⁻¹ como o teor de fundo, as concentrações de chumbo são vinte e uma vezes superiores ao que seria o fundo geoquímico da região. As concentrações de chumbo obtidas por PRATAS (1996) na Mina do Borralhal são também superiores aos

valores de fundo. No entanto, a diferença não é tão significativa, como no caso da Mina de Aljustrel.

A distribuição espacial do chumbo na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.7.1.1 e 6.7.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos em ambas as campanhas, foi escolhida a população de teores de chumbo que apresentava percentis mais elevados, e esses, foram utilizados nas duas cartografias. Foram neste caso escolhidos os percentis das amostras de solos da 1ª Campanha.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

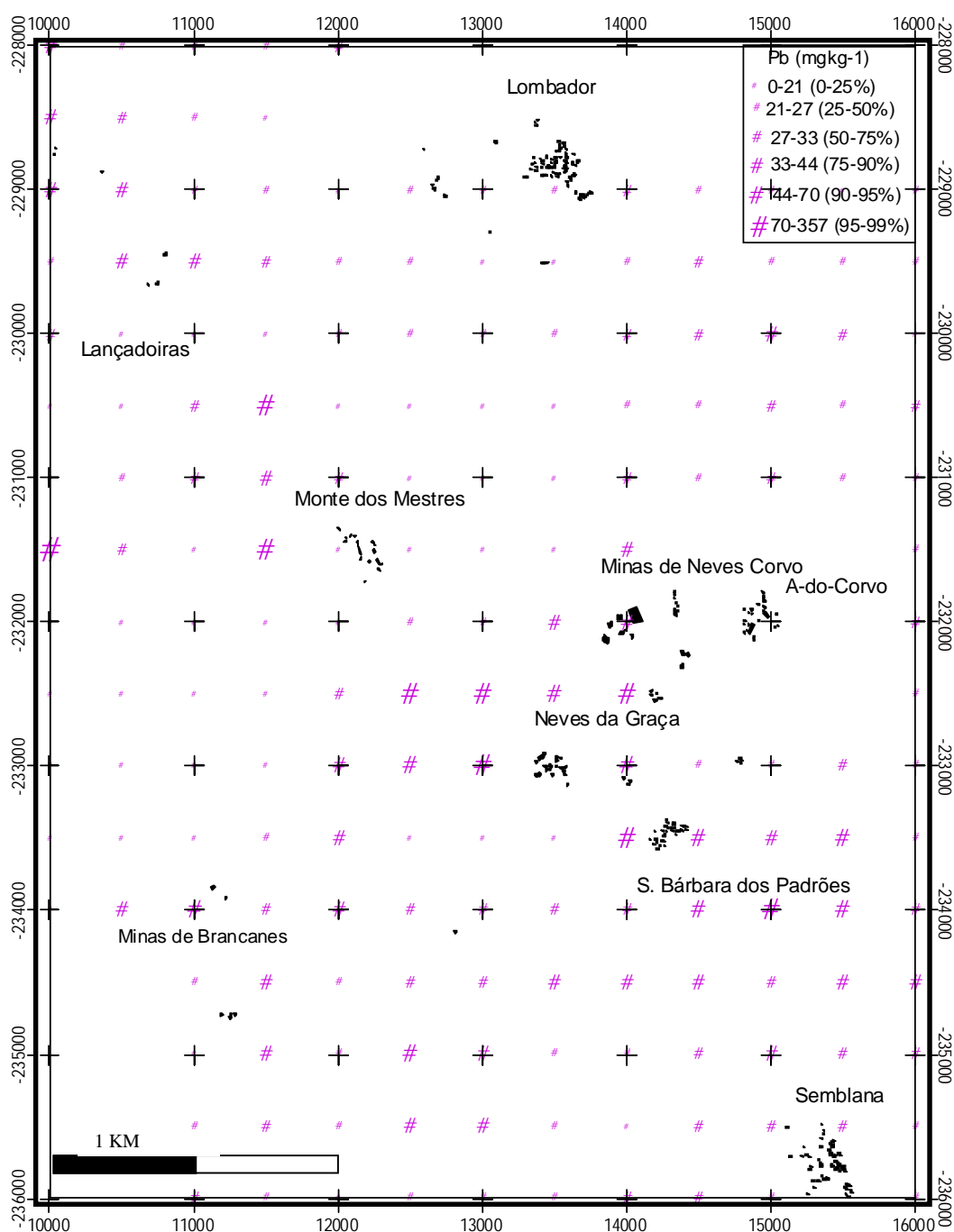


Fig. 6.7.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Chumbo (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

A distribuição espacial do chumbo nos solos colhidos na 1ª Campanha reflecte em parte a litologia, cujos teores mais elevados foram encontrados nas formações do CVS com uma orientação NW-SE. Existem ainda, em zonas específicas da parte sul da área em estudo, nomeadamente, numa região entre Semblana e a Mina de Brancanes concentrações que podem estar relacionadas com a utilização de material de escombreira da mina de

Brancanes para a reparação ou construção de uma estrada de terra batida. No mapa que representa a distribuição espacial do chumbo nas amostras do horizonte superficial dos solos colhidas na 2ª Campanha, observa-se uma maior concentração do elemento junto à mina de Neves Corvo e a sul, nos solos aluvionares da Ribeira de Oeiras e, até S. Bárbara dos Padrões. Na direcção para NW os teores elevados observam-se nas formações do CVS e mineralizações antigas nestas formações.

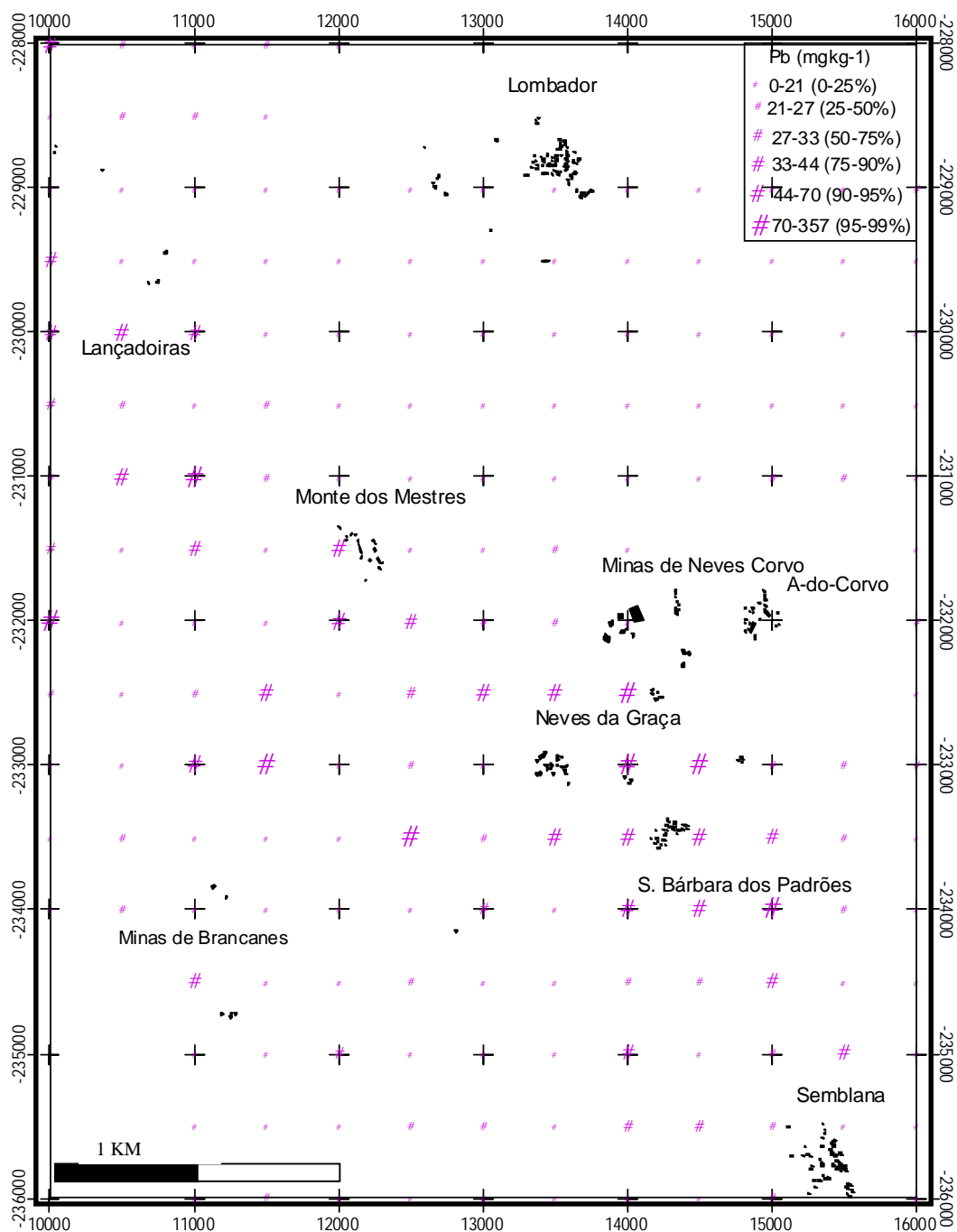


Fig. 6.7.1.2.- Representação espacial das classes de percentis do Chumbo (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

As mais baixas concentrações observadas nas amostras de solos colhidas na 2ª Campanha, podem representar mais uma vez a influência da acidificação dos solos devido aos 10 anos de exploração mineira em Neves Corvo. Esta acidificação, como já foi referido anteriormente, facilitou a mobilização deste metal da superfície dos solos. Verifica-se no entanto que, embora se observem maiores concentrações nos solos desenvolvidos nas formações do CVS da 1ª Campanha, , também nos solos desenvolvidos no Flysch, se observa alguma retenção de chumbo no horizonte superficial dos solos.

6.7.2. Extracções parciais do chumbo nos solos da 2ª Campanha

A Figura 6.7.2.1 apresenta de forma gráfica as percentagens das extracções obtidas para cada amostra.

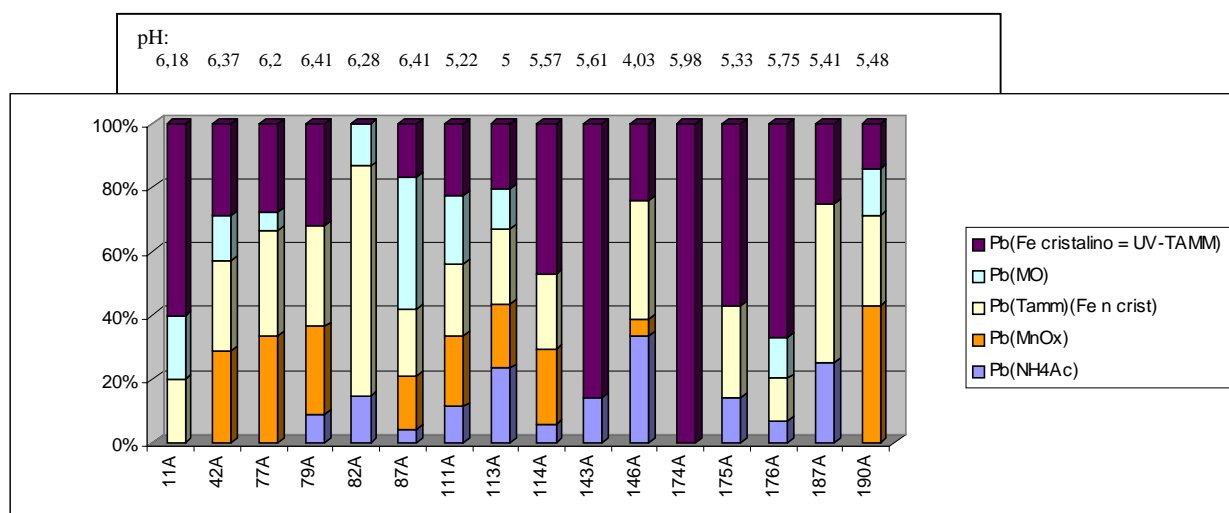


Fig. 6.7.2.1. Representação gráfica dos solos analisados para Chumbo nas extracções parciais em percentagem de extracção

O chumbo nalguns destes solos não foi detectado na fracção de troca, o que segundo ALVARENGA (1997) talvez se verifique por a sua extracção por acetato de amónio não ser a mais eficiente para o chumbo solúvel e disponível. Em Aljustrel o chumbo de 22 amostras foi extraído, em quantidade significativa, com acetato de amónio apenas em 4 amostras (ALVARENGA, 1997). No solo 174A de Neves Corvo, o chumbo está associado totalmente aos óxidos de ferro cristalinos, mostrando neste solo a aparente imobilidade do chumbo, no entanto, a sua concentração não chega a 10 mg kg^{-1} . Também no solo 143A cerca de 90% do chumbo total está associado aos óxidos de ferro cristalinos. Segundo ADRIANO (1986) os óxidos de manganês são mais eficientes nesta retenção de

chumbo do que os óxidos de ferro, no entanto, nas amostras aqui analisadas isso não parece verificar-se.

O chumbo disponível encontra-se em maior concentração no solo mais ácido (146A), porém, nesta amostra a fracção onde a concentração de chumbo é mais elevada é nos óxidos cristalinos e não cristalinos de ferro (Figura 6.7.2.1.)

Na Figura 6.7.2.2 apresentam-se as concentrações de chumbo analisado nas diversas fracções do solo, verificando-se de novo que, na maioria das amostras, as maiores concentrações de chumbo estão associadas aos óxidos de ferro cristalinos ou não cristalinos. Assim, de todos os factores estudados por vários autores (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; ADRIANO, 1986; ALLOWAY, 1995) aquele que neste estudo parece influenciar mais a concentração do chumbo nestes solos é a sua adsorção ou coprecipitação nos óxidos de ferro e manganês. Aparentemente o chumbo não se encontrava muito disponível para as plantas da região de Neves Corvo, nas condições aqui analisadas.

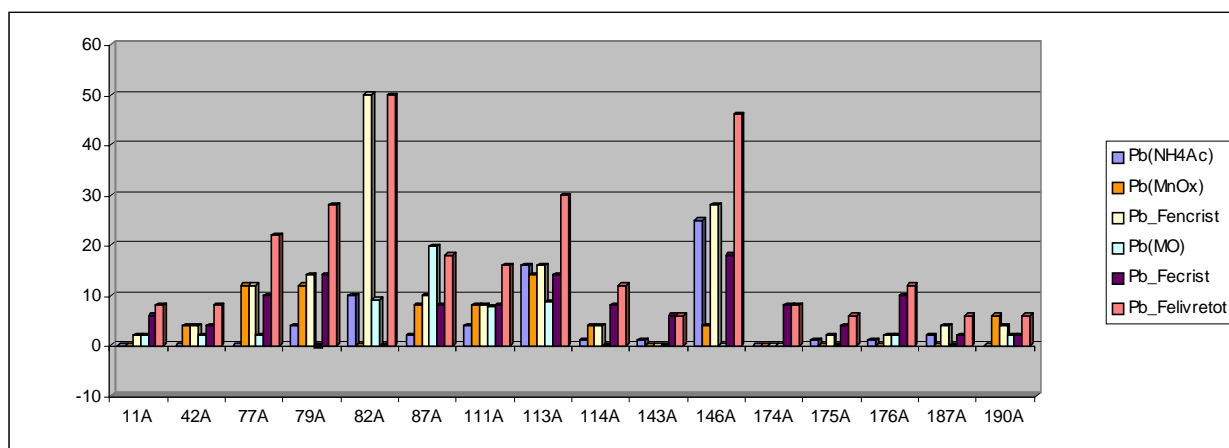


Fig. 6.7.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Chumbo nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}

6.7.3. Chumbo nas estevas

No Quadro 6.7.3 constam os estatísticos básicos do chumbo, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes, comparados com os solos da 2ª Campanha dos mesmos locais.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.7.3. - Estatísticos do Chumbo na folha e raiz da esteva e horizontes superficiais dos solos (total e extraído com NH_4Ac)

Pb (mg kg^{-1}) CAB=(F+R)/S =1,89	Folhas	Raiz	Solo a)	NH_4Ac Solo	(PRATAS, 1996) Folhas de esteva na Mina do Borralhal
Média aritm.	5,6	1,97	49,63	4	2,39
Média geom.	2,5	1,3	35		
Mediana	2,24	1,35	38	1	2,13
Moda	-----	-----	Múltipla		
Mínimo	0,61	0,2	10	0	1,56
Máximo	24,1	7,2	175	25	6,32
Variância	57,8	4,06	2196,14	50	
Desvio Pad.	7,6	2,02	46,86	7	

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se tem plantas

Contrariamente ao referido nos trabalhos de ADRIANO (1986), as folhas das estevas analisadas para este estudo em Neves Corvo, apresentam na maior parte dos casos, concentrações maiores de chumbo do que as raízes. Atendendo que, a translocação do Pb é na bibliografia actual, referida como sendo difícil dentro da planta, pode pôr-se a hipótese de que algum chumbo possa também ser transportado por poeiras e, ser assimilado pelos tecidos foliares das estevas. Se pensarmos que, embora as concentrações médias totais nestes solos sejam de 50 mg kg^{-1} , a fracção disponível corresponde apenas a 4 mg kg^{-1} , então sabendo que a concentração média nas folhas é de $5,6 \text{ mg kg}^{-1}$, podemos pôr a hipótese de em alguns casos o chumbo ser assimilado pelas plantas através das folhas. Além disso, a translocação do chumbo dentro das plantas é feita sazonalmente (ALLOWAY, 1995), podendo a época de colheita por nós efectuada ter coincidido com um pico de translocação da raiz para a parte aérea.

Apesar dos ventos não serem significativos nesta região, o facto deste elemento ser facilmente assimilável, por algumas espécies de plantas, pelos tecidos foliares, leva a pensar qual o significado dos ventos na região, por pouco que seja. Assim, neste caso, as amostras que se encontram próximo de Neves Corvo poderiam obter esse chumbo por via aérea dada a proximidade da exploração mineira. As amostras que se encontram próximas das áreas mineiras abandonadas, por se encontrarem do lado contrário à direcção predominante dos ventos na região, não seriam aparentemente afectadas pela adição aérea do chumbo vindo de Neves Corvo. Estas amostras, colhidas nas áreas das mineralizações antigas de Lançadoiras são aquelas onde os teores de Pb nas raízes das estevas são mais elevados do que nas folhas, é o caso das amostras 79A e 83A. Nestas amostras a

acumulação progressiva do chumbo nas raízes, proveniente do próprio solo, e a dificuldade deste em ser translocado pode estar na origem das concentrações superiores nas raízes, pois as plantas não obtiveram chumbo por via aérea. A dificuldade de translocação do Pb pode também ser justificada por exemplo, pela presença de enxofre, que impediria a passagem do chumbo para a parte aérea da planta (ADRIANO, 1986).

No solo 174A o chumbo encontra-se totalmente associado aos óxidos de ferro cristalinos sendo praticamente indisponível para a planta, que apresenta concentrações de 1 mg kg^{-1} nas raízes e $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas. Provavelmente outros factores que dependem das características específicas do solo ou do ambiente solo-rizosfera permitiram a absorção de $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de Pb pela planta.

Observando o caso particular do solo 146A verificamos que esta amostra tem a concentração máxima encontrada nestes solos, de chumbo disponível (25 mg kg^{-1}). Assim, as concentrações de $1,99 \text{ mg kg}^{-1}$ nas raízes e de $24,1 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas da esteva desenvolvida neste solo deverão ser consequência directa não só do valor de pH (4,03) do solo, o mais baixo, mas fundamentalmente da fracção disponível de chumbo. No entanto, algum do chumbo pode também ter sido assimilado pelas folhas.

No estudo desenvolvido por FARAGO *et al.* (1992) as concentrações de Pb nas folhas da esteva em Neves Corvo variam entre $6,4$ e $10,5 \text{ mg kg}^{-1}$ e estão abaixo do máximo obtido neste trabalho. Na área de controlo aquele autor obteve concentrações de $5,82 \text{ mg kg}^{-1}$. Já em Aljustrel ALVARENGA (1997) determinou teores entre $1,1$ e $63,8 \text{ mg kg}^{-1}$ nas folhas da esteva e, nas minas de Borralhal PRATAS (1996) obteve concentrações médias de $2,39 \text{ mg kg}^{-1}$.

O $\text{CAB} = (\text{Folha} + \text{Raíz}) / \text{Solo} (\text{NH}_4\text{Ac})$ calculado para o chumbo foi de 1,89. Este valor representa possivelmente a acumulação progressiva do chumbo nos tecidos das estevas. Como a planta apresenta, aparentemente, uma acumulação diferenciada entre a folha e a raíz apresenta-se também o $\text{CAB} = \text{Folha} / \text{Solo} (\text{NH}_4\text{Ac})$ que é 1,4 e, $\text{CAB} = \text{Raíz} / \text{Solo} (\text{NH}_4\text{Ac})$ que é de 0,49. Assim, verifica-se que a acumulação se dá essencialmente nas folhas, ao contrário do referido na maioria dos trabalhos compilados em ADRIANO (1986) em ALLOWAY (1995) e em KABATA-PENDIAS *et al.* (1985). Daí que se justifique pensar que ocorre nesta espécie de planta translocação raíz-folha e ainda que a assimilação através da folha pode ter tido um importante papel na acumulação de chumbo nos tecidos das estevas.

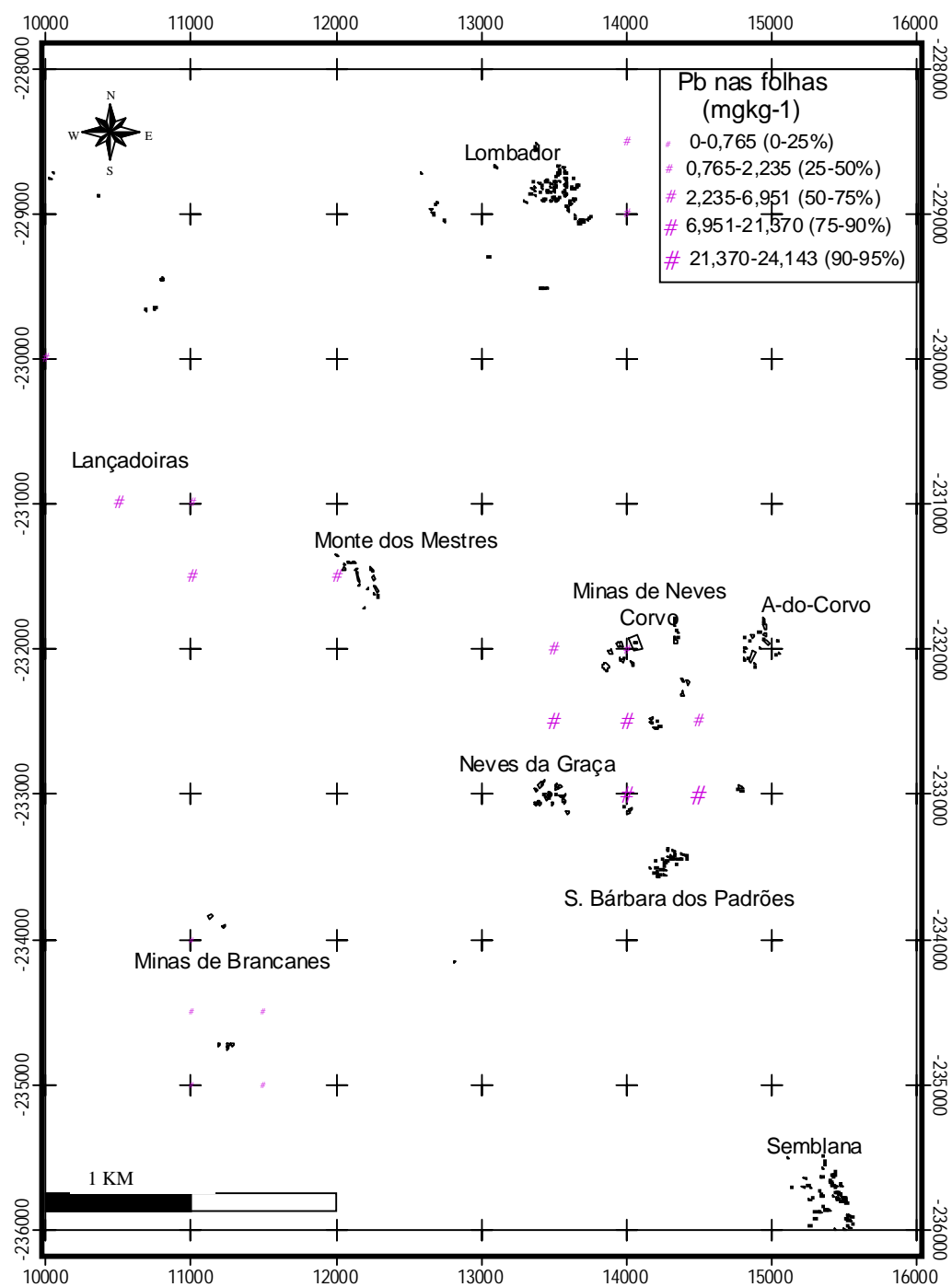


Fig. 6.7.3.1.- Representação espacial dos percentis do Chumbo (mg kg⁻¹) nas folhas das estevas

Nas folhas os valores mais elevados de chumbo encontram-se junto à Mina de Neves Corvo (Figura 6.7.3.1), havendo ainda a registar valores significativos junto a Lançadoiras e Monte dos Mestres.

Apesar do elemento estar em geral em menor quantidade na raiz, casos há em que é na raiz que o chumbo é retido, não possibilitando a passagem para a parte aérea da planta. O mapa do chumbo nas raízes não foi aqui apresentado, no entanto, a sua distribuição é um pouco diferente do da sua distribuição nas folhas. As amostras 79A, 83A, 174A, 175A e 187A apresentam concentrações de Pb superiores nas raízes quando comparadas com as das folhas. Estas amostras encontram-se na zona W da área de estudo em Lançadoiras e Brancanes.

Os gráficos das Figuras 6.7.3.2 e 6.7.3.3 representam a relação entre as concentrações de chumbo nos solos e as folhas (a) e raízes (b) das estevas, bem como a relação entre as concentração de chumbo extraído por acetato de amónio dos solos com as folhas (a) e raízes (b) da esteva.

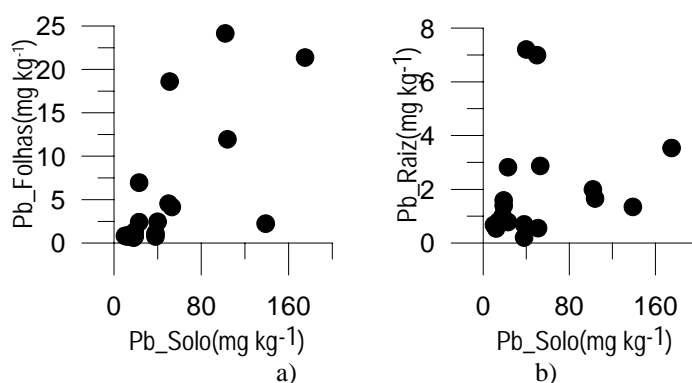


Fig 6.7.3.2. Representação da relação do Pb no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente

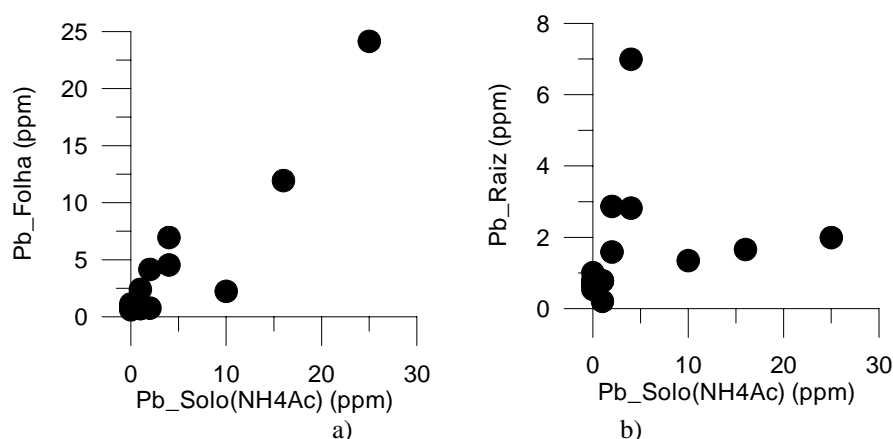


Fig 6.7.3.3 Representação da relação Pb_ solo(NH₄Ac)-folha em a) e Pb_ solo (NH₄Ac)-raiz em b) respectivamente

Verifica-se que existe alguma relação entre as concentrações de chumbo nas folhas das estevas e as concentrações totais de Pb no solo onde estas se desenvolvem. No entanto,

algumas das concentrações mais altas de chumbo na raiz das estevas estão relacionadas com as concentrações mais baixas do elemento nos solos. A relação entre a concentração de chumbo extraído por acetato de amónio no solo e o chumbo nas folhas mostra que as concentrações mais elevadas nas folhas correspondem às mais elevadas concentrações de chumbo na fracção de troca. Também neste caso à semelhança das concentrações totais de chumbo no solo as raízes de esteva com teores mais elevados de Pb correspondem a locais onde os solos apresentam concentrações mais baixas.

Os gráficos da Figura 6.7.3.4 representam a relação entre teor de chumbo total no solo, folha e raiz da esteva com o pH do solo.

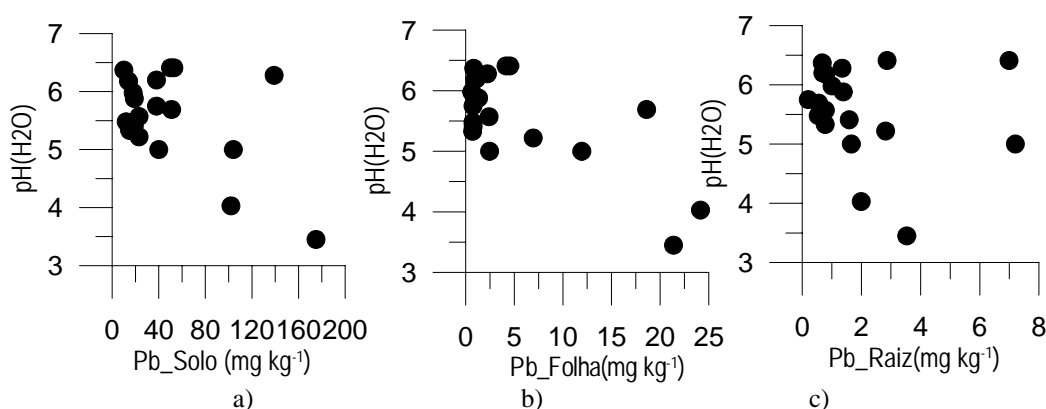


Fig. 6.7.3.4. Representação gráfica da relação Pb-solo e pH no solo em a), Pb-folha e pH no solo em b) e Pb-raiz e pH no solo em c)

Aparentemente, as concentrações mais altas de chumbo nos solos (a) e as concentrações nas folhas (b) da esteva estão relacionadas com os mais baixos valores de pH. Relativamente às raízes (c) algumas das mais elevadas concentrações de Pb correspondem também a valores altos de pH.

Aparentemente, as raízes apresentam dois conjuntos de amostras com uma diferente relação relativamente às concentrações de chumbo total e disponível nos solos e, ainda relativamente ao pH, levando-nos a associar estas observações ao facto de existir um conjunto de amostras de esteva onde as raízes apresentam concentrações mais elevadas do que as folhas, e outras, cujas concentrações em Pb são as mais baixas. A diferente origem do chumbo nas folhas e consequentemente os diferentes teores obtidos nos dois casos pode

ser a razão para as diferenças de comportamento observadas nos gráficos relativos às raízes.

6.7.4. Chumbo nos sedimentos

No Quadro 6.7.4 estão representados os resultados de alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de sedimentos na área de estudo.

Quadro 6.7.4. – Representação dos teores de Chumbo nos sedimentos de Neves Corvo e de sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Pb (mg kg⁻¹)	Presente trab.	(FERREIRA, 2000)
Mínimo	10	3
Máximo	74	1378
Média aritmética	23	28
Média geométrica	21	20
Mediana	19	19
Moda	17	
Variância	139	
Desvio padrão	12	66
Dmax(K-S)	0,241239(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,182535(p<0,05)	
Média aritmética sedimentos com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000) =23		

A população de chumbo nos sedimentos ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal. As concentrações de fundo do País em chumbo nos sedimentos de corrente (FERREIRA, 2000) são em média um pouco superiores aos valores encontrados nestes sedimentos. As concentrações médias determinadas nos sedimentos de corrente originados em litologias de metassedimentos são semelhantes às concentrações dos sedimentos deste estudo.

Os valores de chumbo nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são inferiores relativamente aos dos horizontes superficiais dos solos analisados nesta região.

A distribuição espacial dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99% pode ser observada na Figura 6.7.4.1.

As maiores concentrações de chumbo observam-se na área envolvente da exploração mineira de Neves Corvo embora em Brancanes e no Lombador também se verifiquem valores elevados.

Há semelhança dos solos, também nestes sedimentos os teores de chumbo são relativamente baixos.

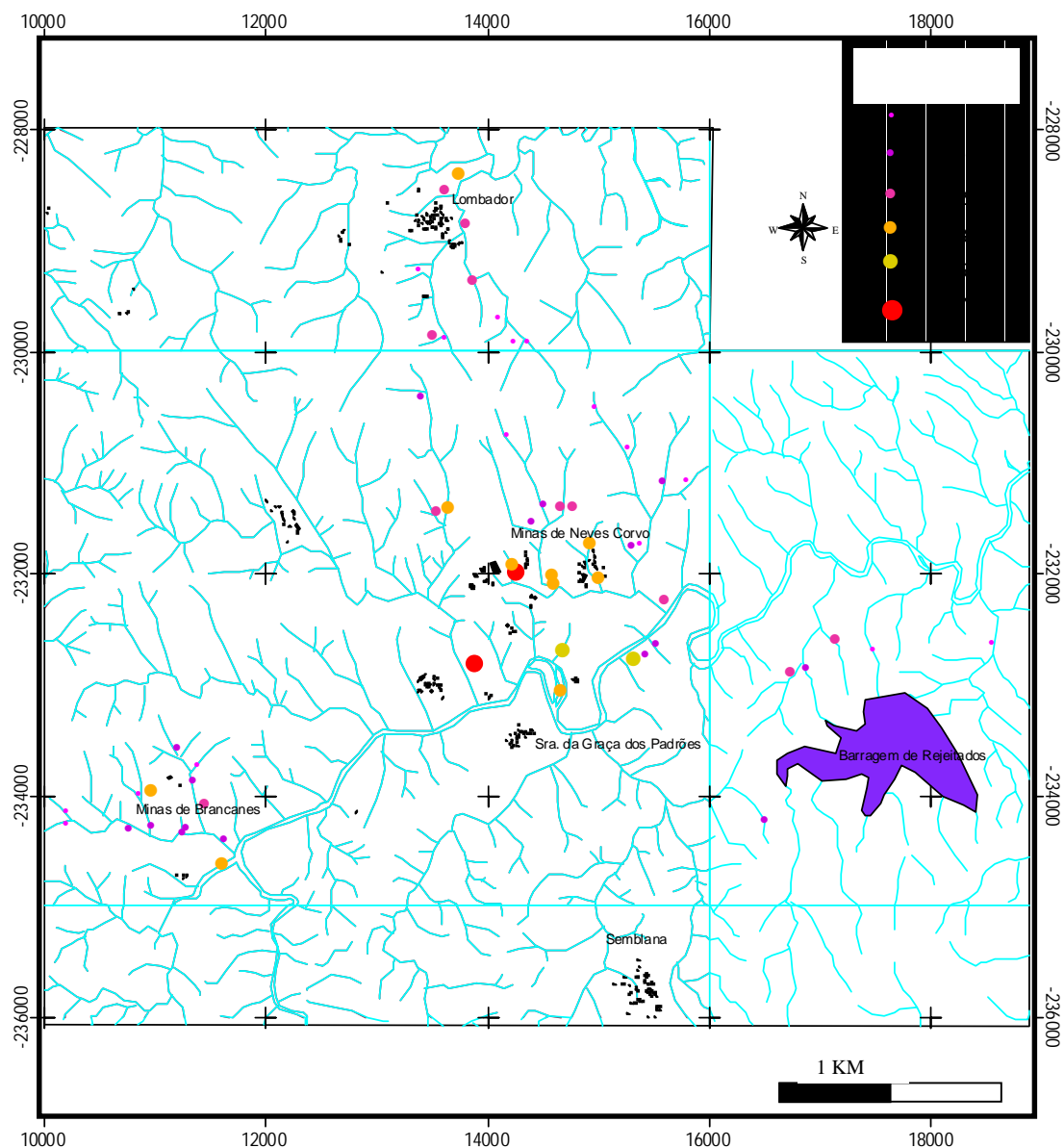


Fig. 6.7.4.1. - Representação espacial dos percentis do Chumbo (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

6.8. S – ENXOFRE

O enxofre ocorre em grande abundância na Natureza tanto na forma elementar, como H_2S , como SO_2 e ainda em numerosos minerais de sulfuretos e sulfatos, em hidrocarbonetos, em carvão e como H_2S em gás natural. A produção industrial principal de enxofre é para ácido sulfúrico. Pela sua capacidade de catenização, ou seja, de formar ligações complexas, o enxofre ocorre em muitas formas S_n desde $n=2$ a $n=20$ o que leva a

uma enorme complexidade no comportamento tanto físico como químico do elemento (COTTON *et al.*, 1999).

O enxofre é responsável em certas áreas pela poluição do ar, água e solos, tendo merecido muita atenção por parte dos especialistas.

O ciclo do enxofre permite a sua identificação em quatro estádios principais: sulfuretos, sulfatos, enxofre orgânico e enxofre elementar.

A pirite é o principal sulfureto, presente em regiões como a de Neves Corvo. O principal problema ambiental destas regiões onde ocorrem mineralizações decorre da oxidação da pirite. Sendo a pirite composta por enxofre e ferro, encontra-se na mineralização normalmente em ambiente redutor mas, com a exploração mineira fica em contacto com o meio exterior, sofrendo oxidação. A oxidação da pirite resulta em três etapas fundamentais: oxidação do enxofre, oxidação do ferro ferroso e, hidrólise e precipitação de complexos de ferro férrico e ainda outros minerais como sejam os sulfatos. Estas reacções são aceleradas pela actividade microbiana em especial do *Thiobacillus ferrooxidans* (DOLD, 1999) e, por cada átomo de enxofre que é oxidado formam-se dois iões H^+ . Esta reacção de acidificação do meio, é a causa de uma série de posteriores reacções químicas condicionadas pelo ambiente geoquímico presente. Exemplos destas reacções são a formação de minerais secundários metaestáveis como a ferrihidrite e estáveis como a jarosite.

As três principais fontes de enxofre para as plantas são, a matéria orgânica e, os minerais presentes nos solos e, os gases sulfurosos presentes na atmosfera.

Típicamente, mais de metade do enxofre na matéria orgânica estabelece ligação com os átomos de carbono e, através deste com o húmus e com os minerais argilosos sendo deste modo, protegido do ataque microbiano (BRADY *et al.*, 1996). No entanto, no caso do enxofre elementar, e na presença de *Thiobacillus thiooxidans*, embora o enxofre tenha uma barreira gasosa, criada por bolhas na superfície das partículas de enxofre elementar e assim formando uma interface entre este e o meio aquoso, a mesma bactéria tem a capacidade de transpor essa barreira e, colonizar a superfície do enxofre elementar. Esta colonização promove então, a passagem do enxofre a formas coloidais e solúveis necessárias à sua nutrição e crescimento (KNICKERBOCKER *et al.*, 2000). Em regiões áridas e semi-áridas a quantidade de matéria orgânica nos solos é menor, sendo aí menor, a

quantidade de enxofre orgânico. No entanto, estes solos têm normalmente, nos horizontes inferiores, gesso que fornece às plantas o enxofre inorgânico necessário.

As formas inorgânicas não são tão numerosas como as orgânicas, mas nestas estão incluídos os compostos solúveis e disponíveis de que os microorganismos e as plantas dependem. Conforme já foi referido, os minerais mais comuns de enxofre são os sulfuretos e os sulfatos, estes últimos mais facilmente solúveis, sendo o ião SO_4^{2-} facilmente assimilável pelas plantas. Os sulfatos são comuns em ambientes de fraca precipitação e evaporação acentuada e acumulam-se nos horizontes sub-superficiais de alguns tipos de solos, podendo também acumular-se na superfície de solos salinos em regiões áridas e semi-áridas. Os sulfuretos podem ser encontrados em solos de regiões húmidas, sujeitos a condições de encharcamento e, para que o enxofre possa ser assimilado pelas plantas tem que sofrer oxidação passando a sulfatos.

Outra fonte mineral para o enxofre encontra-se na fracção argilosa dos solos quando em presença de óxidos de ferro e alumínio e em presença de caulinite. Estes minerais têm a capacidade de adsorver o enxofre das soluções dos solos, e depois de o libertar lentamente por troca iónica com iões de hidrogénio, a partir das superfícies dos minerais. Esta reacção dá-se especialmente em condições de pH baixo (BRADY *et al.*, 1996).

O enxofre atmosférico provém de emanções vulcânicas, volatilização a partir do solo, difusão oceânica, fogos florestais e indústrias. Muitos destes materiais oxidam-se na atmosfera sendo posteriormente depositados no solo sob forma particulada ou gasosa recebendo o processo o nome de “deposição seca”. Grande parte do enxofre atmosférico vai fazer parte do sistema solo-planta por deposição através da chuva “deposição húmida”, sendo posteriormente absorvido dos solos ou directamente através das folhas das plantas. Também a fracção do enxofre, resultante da deposição seca é absorvida pelos solos ou directamente pelas plantas. As plantas podem adquirir normalmente cerca de 25 a 35% do enxofre por via aérea. No entanto, quase metade do enxofre necessário para as plantas, em solos com deficiência de enxofre, pode ser absorvido da atmosfera (BRADY *et al.*, 1996).

O enxofre é um elemento essencial para o metabolismo das plantas, sendo indispensável em muitas das reacções que ocorrem nas células e deste modo importante para a nutrição vegetal.

As plantas saudáveis geralmente têm entre 0,15 a 0,45% de enxofre e, a sua deficiência nota-se pelo enfraquecimento das folhas e das pétalas das flores, crescimento lento e um atraso na maturidade. Estes sintomas são semelhantes aos que ocorrem em consequência da deficiência de azoto, elemento com grandes semelhanças, em termos de comportamento, com o enxofre (O'NEILL, 1993; BRADY *et al.*, 1996).

O enxofre encontra-se normalmente sob formas orgânicas, como nas proteínas, em solos orgânicos. Em solos pouco ricos em matéria orgânica a fracção do enxofre inorgânico é solúvel e é da maior importância para a nutrição das plantas. No entanto, por actividade microbiana o enxofre inorgânico pode ainda ser degradado passando à forma de gás, o qual pode ser absorvido directamente pelas folhas tal como os gases sulfurosos libertados pelas fábricas.

Os resultados do enxofre nas plantas e nos sedimentos de corrente são apresentados em seguida.

6.8.1. Enxofre nas estevas

No Quadro 6.8.1 são apresentados os estatísticos básicos para 19 amostras de estevas, raíz e folhas. Não foi possível a comparação dos teores de enxofre nas plantas com os dos solos pois estes não foram analisados para este elemento.

Quadro 6.8.1 Estatísticos dos teores Enxofre na folha e raíz da esteva (mg kg^{-1})

S (mg kg^{-1})	Folhas	Raíz
Média aritm.	1254,5	319,9
Média geom.	999,8	294,4
Mediana	930,5	277,7
Moda	-----	-----
Mínimo	442,9	162,2
Máximo	2987	606,7
Variância	492173,8	20227,2
Desvio Pad	701,6	142,2

Os teores de enxofre na planta são mais elevados nas folhas do que na raíz. Sendo a região rica em sulfuretos, estes nas condições climáticas presentes e em contacto com o meio exterior oxidante, originam o sulfatão libertando protões para o meio. Assim, atendendo aos valores de pH dos solos e às concentrações de enxofre nas estevas é facilmente credível que o enxofre se encontre em quantidades razoáveis nos solos da área de Neves Corvo. As concentrações de enxofre solúvel nos solos, bem como, o enxofre

libertado sob a forma gasosa devido à actividade microbiana, e posteriormente absorvido pelos tecidos foliares, podem estar na origem das fontes de nutrição destas estevas, justificando assim os elevados teores que foram determinados.

A distribuição espacial do enxofre nas estevas da área em estudo é apresentada na Figura 6.8.1.1 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%.

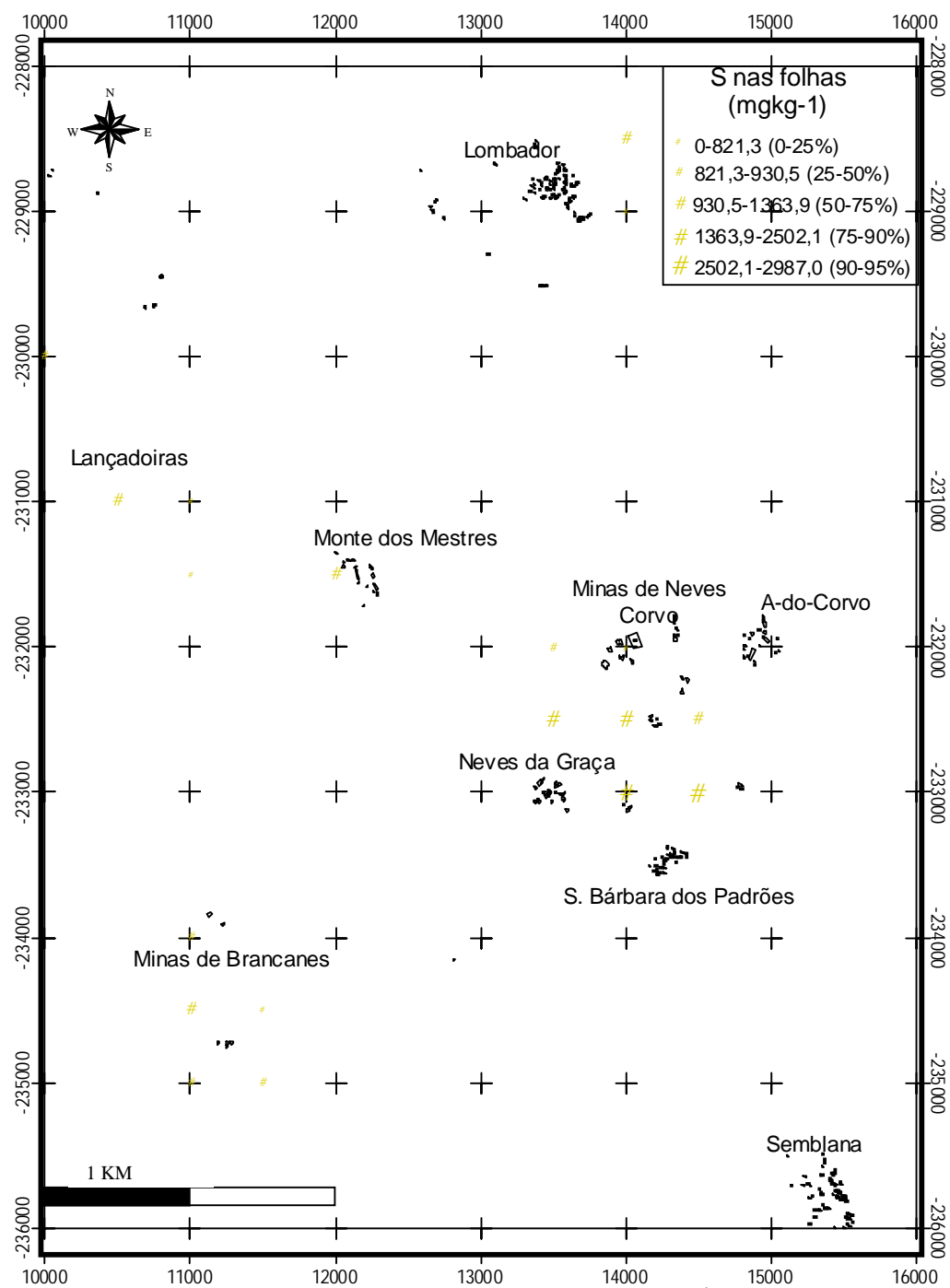


Fig. 6.8.1.1.- Representação espacial dos percentis do Enxofre (mg kg⁻¹) nas folhas das estevas

As maiores concentrações de enxofre observam-se junto à mina de Neves Corvo e em menor quantidade junto a Brancanes e Lombador, estando deste modo relacionadas com a actividade mineira mais recente.

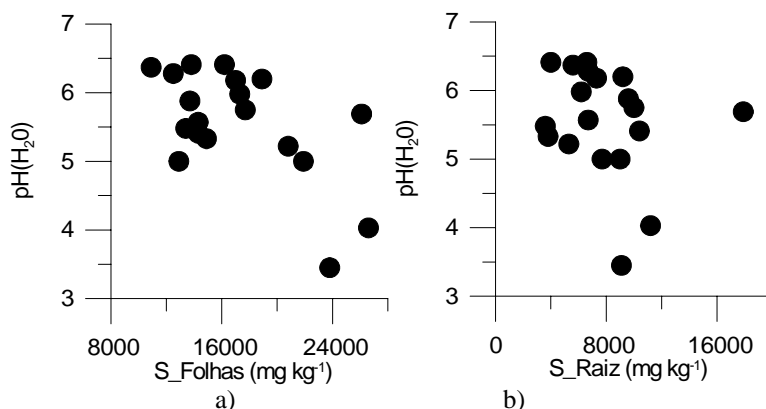


Fig. 6.8.1.2. Representação gráfica da relação S-folha e pH no solo em a) e S-raíz e pH no solo em b)

A partir da Figura 6.8.1.2 deduz-se que possivelmente as concentrações de enxofre solúvel nos solos são elevadas quando em condições de pH baixo visto que as maiores concentrações de enxofre tanto nas folhas (a) como nas raízes (b) estão relacionadas com os valores mais baixos de pH dos solos respectivos. Excepção é feita para uma amostra de raíz.

6.8.2. Enxofre nos sedimentos

No Quadro 6.8.2 estão representados os resultados de alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de sedimentos na área de estudo.

Quadro 6.8.2. – Representação dos teores de Enxofre nos sedimentos de Neves Corvo

Sedimentos	
S (mg kg ⁻¹)	Presente trab.
Mínimo	50
Máximo	3700
Média aritmética	555
Média geométrica	260
Mediana	200
Moda	200
Variância	614436
Desvio padrão	784
Dmax(K-S)	0,2767788P<0,01)
Dmax_log(K-S)	0,163574(p<0,01)

A população de enxofre nos sedimentos ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal.

A distribuição espacial dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99% pode ser observada na Figura 6.8.2.1.

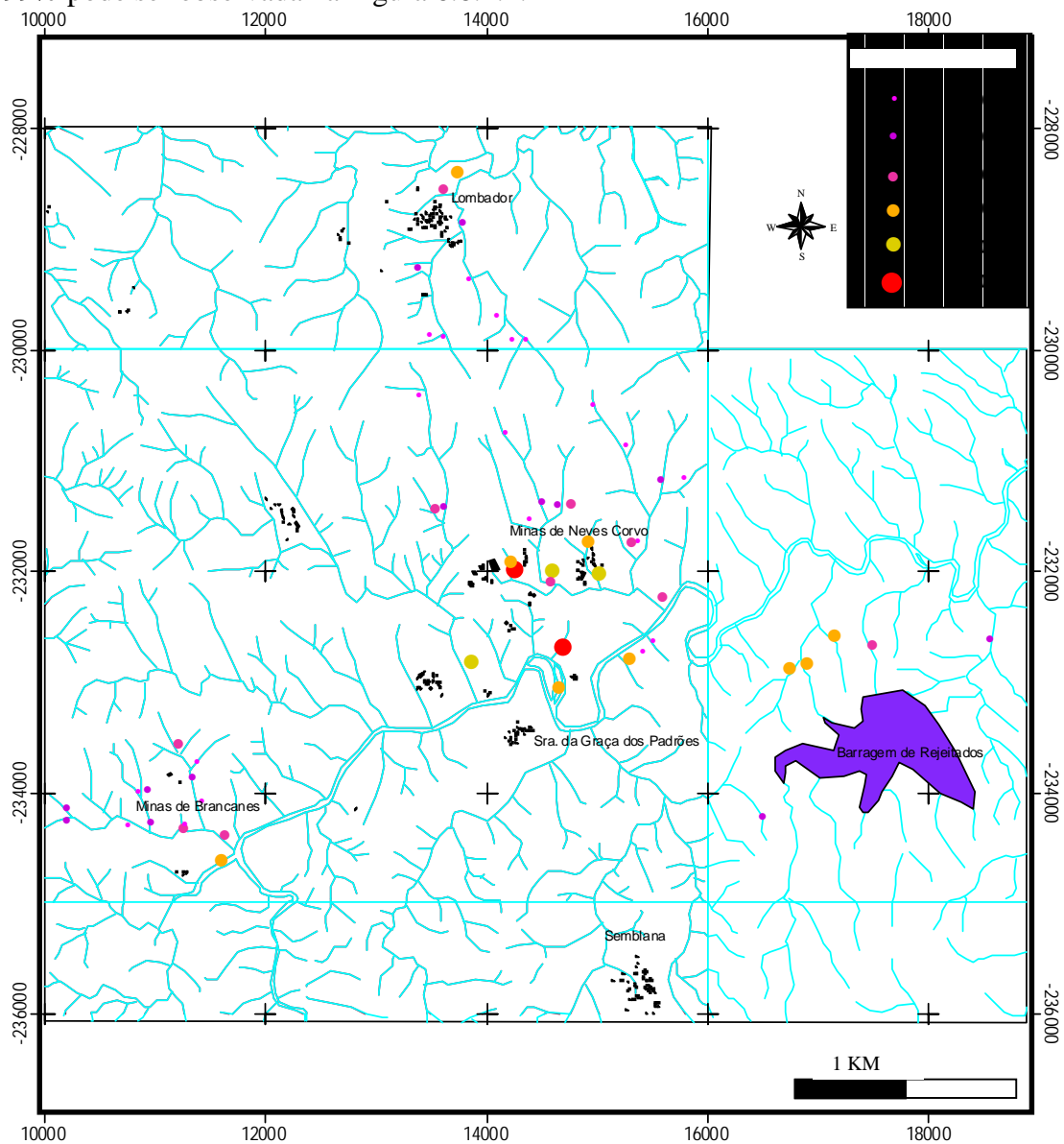


Fig. 6.8.2.1. - Representação espacial dos percentis do Enxofre (mg kg^{-1}) nos sedimentos das áreas amostradas

Aparentemente o enxofre reflecte a actividade mineira em Neves Corvo. As maiores concentrações podem ser observadas junto à mina de Neves Corvo e a sul da mesma junto à Ribeira de Oeiras. A Barragem de Rejeitados contém os resíduos provenientes do tratamento do minério e estes são mantidos submersos e deste modo a oxidação do enxofre é reduzida. Os valores mais elevados encontrados em linhas de água a juzante da barragem podem significar alguma fuga de água aí contida. Estas “fugas”

podem ser observadas a jusante da parede principal da barragem onde são possíveis de ser observados em épocas de pouca precipitação, pequenos cristais possivelmente de sulfatos. Provavelmente estas águas contêm enxofre que acaba por se associar aos sedimentos colhidos a jusante. Junto à Ribeira de Oeiras, a sul das infraestruturas da Mina de Neves Corvo e na Mina de Brancanes e ainda no Lombador é possível também observar valores relativamente elevados de S, estando provavelmente associados ao transporte efectuado pelas águas que drenaram materiais extraídos da Mina de Neves Corvo e, das escombrelas no caso dos sedimentos colhidos nas proximidades da Mina de Brancanes.

6.9 - Sn ESTANHO

O estanho pertence ao Grupo 14 da Tabela Periódica, sendo relativamente raro, no entanto, é conhecido a sua importância económica, como é o caso da Mina de Neves Corvo onde o mesmo ocorre em concentrações consideradas económicas. É um metal branco, leve e muito maleável, com ponto de fusão a 232°C e densidade 7,2. O estanho é utilizado como um dos componentes no fabrico do bronze desde o III milénio a.C. Actualmente, o estanho é utilizado na indústria farmacêutica, em revestimentos dos produtos alimentícios, em ligas metálicas como elemento base ou como aditivo e, como protector de peças mecânicas.

O dióxido de estanho ocorre na Natureza em três formas polimórficas de rutilo, sendo a cassiterite o mais frequente (GAINES *et al.*, 1997, COTTON *et al.*, 1999). As associações geoquímicas do elemento são essencialmente com: W, Nb, Ta, Be, Li, Rb, Cs e Terras Raras em pegmatitos; em filões e greisens; B, F e As em cassiterite. A cassiterite origina os principais jazigos de estanho e, é muito resistente à alteração. O estanho é ainda um bom indicador de metais raros em pegmatitos, greisens, cassiterite, e na fracção pesada dos solos e sedimentos (LEVINSON, 1980).

Em rochas ricas em silício o estanho apresenta concentrações entre 2 a 50 mg kg⁻¹ sendo a concentração média crustal de 2 a 3 mg kg⁻¹. Nos solos não contaminados ou não mineralizados, o teor de Sn não excedem normalmente 10 mg kg⁻¹, sendo em média de 1,1 a 4,6 mg kg⁻¹ os quais se encontram mais ou menos bem distribuídos nos horizontes superficiais dos solos (BULTEN *et al.*, 1991). O estanho ocorre ainda em grande quantidade em sedimentos argilosos. Solos e sedimentos ricos em matéria orgânica podem

concentrar estanho com valores de 80-100 mg kg⁻¹ e 239 mg kg⁻¹ respectivamente (ALLOWAY, 1995).

As espécies químicas solúveis dos compostos inorgânicos de estanho não são bem conhecidas, sabe-se no entanto que, ocorrem essencialmente como espécies catiónicas Sn²⁺ e Sn⁴⁺ podendo ainda aparecer na forma aniônica (Sn²⁻), ocorrendo também na forma elementar e, sendo mais abundante no estado de oxidação 4⁺. A forma Sn²⁺ é uma forma reactiva formando espécies complexas tanto orgânicas como inorgânicas podendo ser encontrada por exemplo em cloretos, sulfatos, fosfatos e carbonatos, e ainda em fases sólidas como óxido de Sn²⁺ e incorporado em sulfuretos. Pode ainda ser adsorvido nos minerais argilosos, dióxidos de manganês e óxidos de ferro. Os mecanismos de adsorção não são ainda bem conhecidos devido à fácil oxidação do Sn²⁺ a Sn⁴⁺ e à complexidade da reacção de hidrólise da forma Sn²⁺ (SÉBY *et al.*, 2001). A capacidade de oxidação do Sn²⁺ a Sn⁴⁺ pode ser reduzida, em especial nas soluções com espécies fortemente dadoras de electrões como sejam os fluoretos e cloretos (ALLOWAY, 1995). A maioria dos complexos de Sn⁴⁺ contém ligações de oxigénio, azoto, enxofre e fluor (COTTON *et al.*, 1999).

Em regra, o estanho apresenta fraca mobilidade no ambiente geoquímico secundário pois é fortemente adsorvido nos minerais argilosos presentes no solo ou sedimentos. A mobilidade do estanho no ambiente secundário, é fundamentalmente física, sob a forma de cassiterite detrítica a qual se encontra em depósitos sedimentares, visto ser muito resistente à meteorização. A mobilidade do estanho quando ocorre é altamente dependente do pH, acompanhando o comportamento do ferro(III) e do alumínio. A mobilidade do Sn(IV) é considerada baixa devido à grande estabilidade do óxido Sn(IV), sob a forma de cassiterite (SnO₂), e assim sendo, poucos são os estudos desenvolvidos sobre a sua reacção no meio aquoso. A actividade biótica e abiótica com formação de complexos metilados de estanho é outro dos processos químicos que podem ocorrer em ambas as formas catiónicas de estanho (SÉBY *et al.*, 2001). Este elemento tem também grande capacidade para formar complexos orgânicos solúveis e insolúveis (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; BULTEN *et al.*, 1991; SÉBY *et al.*, 2001). A metilação do estanho inorgânico ocorre a pH=1 (DIZIKES *et al.*, 1978).

Muito trabalho tem sido desenvolvido acerca dos compostos orgânicos de estanho, não só devido às suas numerosas aplicações, mas também devido à sua fácil entrada na

cadeia alimentar, nomeadamente no Homem, e dos malefícios da sua assimilação em excesso. No entanto, o Homem normalmente não acumula grandes quantidades de compostos organo-estaníferos, visto ter-se verificado a sua excreção num período razoavelmente curto de tempo. Relativamente aos compostos inorgânicos de estanho(IV), pouco se sabe pois foram sempre considerados não prejudiciais (BULTEN *et al.*, 1991).

O estanho é, juntamente com o chumbo e com o tálio, um dos elementos mais abundantes na matéria particulada da atmosfera, atingindo neste compartimento, em áreas industrializadas, cerca de 300 ng m^{-3} . Nas proximidades de uma fundição de estanho foram encontradas concentrações de estanho em folhas de *Ehretia microphylla* de 2165 mg kg^{-1} , revelando a importância da deposição aérea, e da captura do estanho por parte das folhas destas plantas. Verifica-se assim que em processos industriais de alta temperatura o estanho é muito volátil sendo facilmente difundido pela atmosfera (ALLOWAY, 1995).

A presença do estanho nas plantas não é essencial nem benéfica, embora estas tenham facilidade em absorver o elemento se este estiver presente na solução do solo. Porém, soluções com mais de 40 mg L^{-1} nos solos são consideradas tóxicas para as sementes das plantas. KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) refere valores médios de estanho em plantas numa amplitude entre 20 e 30 mg kg^{-1} , sendo os valores mais baixos registados nas florestas da América Central, variando estes entre $<0,04$ e $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$. Em plantas desenvolvidas em solos mineralizados as concentrações de estanho podem variar entre 80 e 300 mg kg^{-1} . Porém, plantas desenvolvidas nas proximidades de zonas industriais registam concentrações mais elevadas, de 1000 a 2000 mg kg^{-1} de estanho. No entanto, em solos não contaminados, ao que se sabe, a maior parte do estanho fica nas raízes e, em zonas mineralizadas as plantas, os musgos e os líquens em particular, podem acumular grandes quantidades de estanho. A assimilação do estanho pelas plantas pode ser superior em áreas onde o estanho se encontra em forma de sulfuretos como a estanite, pois esses são sujeitos a oxidação e libertam quantidades de estanho em formas coloidais, ficando este assim disponível para as plantas, contrariamente a zonas com cassiterite, esta muito estável e não disponibilizando facilmente o Sn (ALLOWAY, 1995).

As concentrações e comportamento do elemento nos solos, sedimentos e estevas nesta região mineira será aqui apresentada em seguida.

6.9.1. Estanho nos solos

No sentido de observar o comportamento do estanho nas amostras de solos colhidos na 1ª e 2ª campanhas, foram elaborados os estatísticos básicos das concentrações totais de estanho que constam do Quadro 6.9.1.

Quadro 6.9.1. – Estatísticos sumários dos teores de Estanho das duas populações de solos que representam a área

Sn (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha
Mínimo	1	1
Máximo	13	178
Média aritmética	3,5	5,6
Média geométrica	3,3	3,2
Mediana	3	3
Moda	3	2
Variância	1,9	255
Desvio padrão	1,4	16
Dmax(K-S)	0,23719(p<0,01)	0,393394(p<0,01)
Dmax_log(K-S)	0,211467(p<0,01)	0,244375(p<0,01)
Solo (KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985)		
Solos argilosos		Média 6-10
ADRIANO (1986)		Abundância crustal 2,5 Solos 1-10

Ambas as populações se ajustam melhor a uma distribuição lognormal. Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos muito mais elevados de estanho do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, devendo-se esse facto, à sua exploração a partir dos jazigos de Neves Corvo. Em termos da média, os teores de estanho dos solos colhidos na 2ª Campanha são semelhantes aos dos solos colhidos na 1ª Campanha.

Os teores médios mundiais das concentrações totais de estanho variam entre 1 e 10 mg kg⁻¹, verificando-se assim que neste estudo, as concentrações das amostras colhidas em ambas as campanhas apresentam níveis médios considerados de fundo.

A distribuição espacial do estanho na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.9.1.1 e 6.9.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos colhidos nas duas campanhas, foi escolhida a população de teores de estanho que apresentava percentis mais elevados, e esses, foram utilizados nas duas cartografias. Embora as medidas estatísticas de tendência central sejam semelhantes, foram escolhidos os percentis das amostras de solos da 2ª Campanha pois as medidas de dispersão revelam uma amplitude muito maior nestes solos.

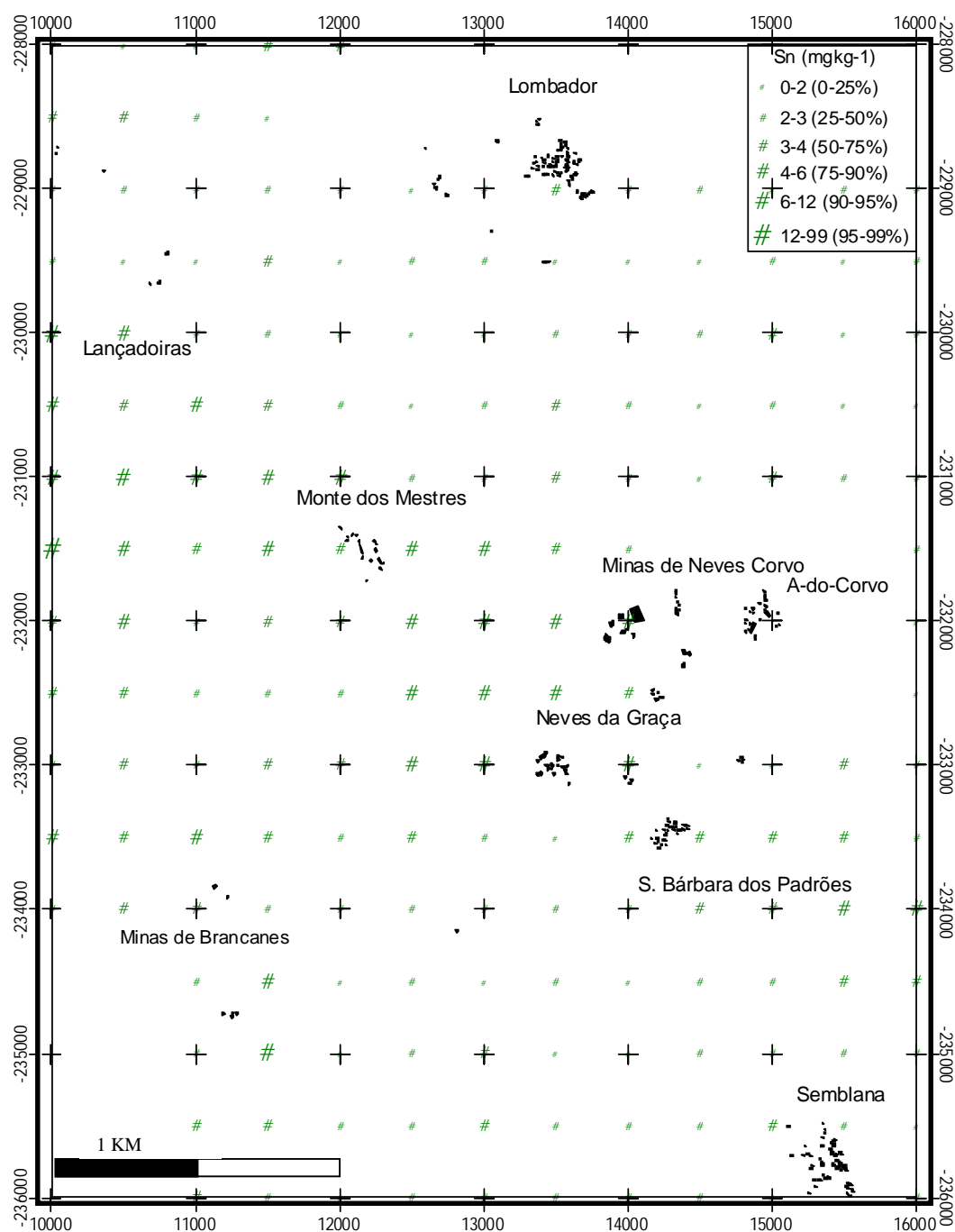


Fig. 6.9.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Estanho (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

As concentrações mais elevadas de estanho nos solos colhidos na 1ª Campanha, encontram-se no alinhamento NW-SE, mais precisamente a NW, na região de Lançadoiras, tendo-se encontrado também valores importantes nas proximidades da Mina de Brancanes. As formações do CVS são no geral mais ricas em estanho do que as formações do Flysch.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

As concentrações mais elevadas de estanho nos solos da 2ª Campanha observam-se junto à mina de Neves Corvo e a sul desta, junto à Ribeira de Oeiras observando-se efectivamente os teores mais elevados nos solos mais próximos da ribeira em ambas as margens.

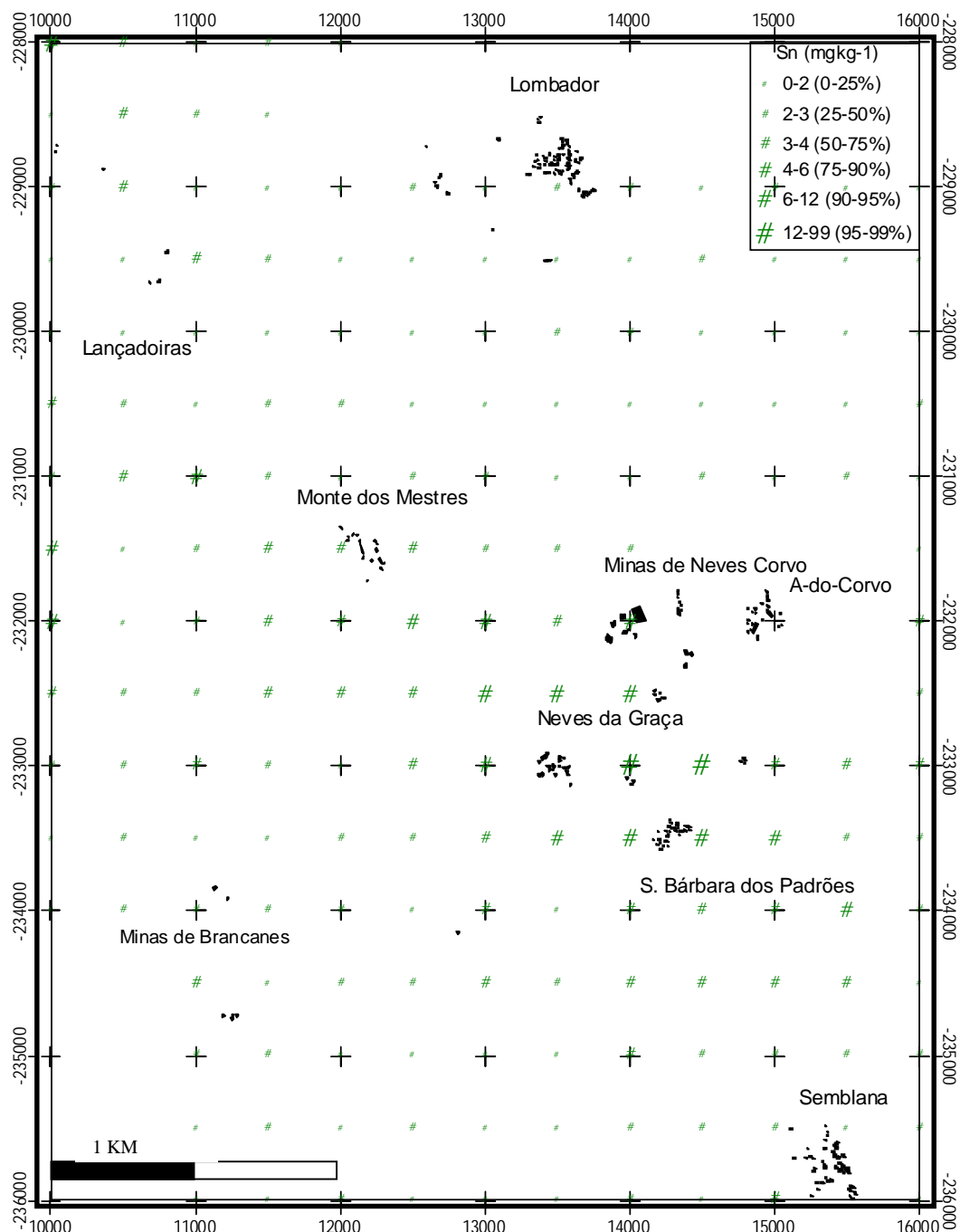


Fig. 6.9.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Estanho (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

Também nos solos colhidos na 2ª Campanha as formações do CVS são mais ricas em estanho do que as formações do Flysch. A origem do estanho nos solos é essencialmente as rochas a partir das quais estes se formam. Os solos da 2ª Campanha podem ter sido enriquecidos em estanho tanto pela actividade mineira, por remoção dos materiais provenientes da mineralização, como pelo processo de beneficiação do minério de estanho que, por permitir o transporte por via aérea sob forma particulada esta viria a depositar-se na superfície dos solos. A presença de sulfuretos estaníferos pode ainda ser uma importante fonte de estanho para os solos colhidos em ambas as campanhas. Nos solos da 1ª Campanha o estanho ocorre com concentrações mais elevadas em áreas de antigas explorações de cobre e manganês. A retenção do estanho pelos óxidos de manganês e de ferro e pelos minerais argilosos pode justificar os valores encontrados nestes solos superficiais junto às explorações antigas.

6.9.2. Estanho nas estevas

No Quadro 6.9.2 constam os estatísticos básicos dos teores de estanho, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes, comparados com os valores totais nos solos da 2ª Campanha nos mesmos locais e na mesma altura.

Quadro 6.9.2. Estatísticos do Estanho contido na folha e raíz da esteva e nos solos do horizonte superficial

Sn (mg kg ⁻¹)	Folhas	Raíz	Solo
Média aritm.	8,2	14,99	24,6
Média geom.	6	10,2	7,9
Mediana	5,1	8,86	5
Moda	-----	-----	3
Mínimo	1,8	3,36	2
Máximo	20,2	82,68	178
Variância	37,4	357,4	2089,1
Desvio Pad.	6,1	18,9	45,7

Os teores de estanho são mais elevados nas raízes do que nas folhas, estando este facto de acordo com as constatações de autores como KABATA-PENDIAS *et al.* (1985), ADRIANO (1986) e ALLOWAY (1995) que referem que, em condições de solo natural o estanho fica principalmente retido na raíz da planta. Observando a média geométrica presente no Quadro 6.9.2, verifica-se que o elemento se acumula na raíz das estevas pois tem concentrações médias superiores às dos solos onde essas estevas se desenvolveram.

No entanto, alguns dos dados obtidos para este elemento mostram que existem talvez comportamentos que não são ainda bem conhecidos. Assim, a amostra 79A de solos desenvolvidos a partir de rochas vulcânicas ácidas (tufos) apresenta teores de estanho nas raízes da esteva de 82,68 mg kg⁻¹, nas folhas de 15,65 mg kg⁻¹ e, o solo contém apenas 4 mg kg⁻¹, mostrando a planta propriedades acumuladoras de estanho na raiz e também ao nível das folhas, onde o teor é cerca de quatro vezes o do solo. Por outro lado, as amostras 42A, 87A, 113A, 114A, 115A e 146A apresentam contrariamente à maioria e ao que se verifica geralmente, concentrações mais elevadas nas folhas do que nas raízes. Estas concentrações poderiam ser justificadas pela proximidade da área de exploração mineira actual de Neves Corvo através do enriquecimento por poeiras ricas em estanho, não fosse a amostra 11A ser situada no Lombador e, a amostra 145A estar também junto a Neves Corvo e apresentar um comportamento contrário, tendo inclusivé, a concentração máxima de estanho nos solos aqui representados. Afirmam os autores atrás citados que a mobilidade do estanho é fortemente dependente do pH dos solos, pois neste caso, os valores mais baixos de pH registados nestes solos são de 3,45 e 4,03 respectivamente no solo 145A e 146A. Porém, nestes dois locais as estevas apresentam comportamentos contrários, ou seja, a esteva 145A apresenta teores mais elevados na raiz do que na folha e, no local 146A passa-se o contrário. Comparando estes solos com solos onde o pH apresenta valores mais altos, isto é, por exemplo junto ao Lombador, podemos observar como já foi referido atrás, que a amostra de esteva do local 42A com pH de 6,37 tem uma concentração maior de estanho nas folhas do que nas raízes. Verifica-se assim que, o pH não é um factor condicionante, pelo menos sózinho, na mobilidade do estanho dentro da planta ou, do solo para a planta. Assim, o comportamento do estanho e a sua relação com as propriedades dos solos não está ainda muito esclarecido. Além disso, a fisiologia da esteva é crucial para a translocação dos elementos na planta não sendo, em regra, dependente do pH do solo.

A Figura 6.9.2.1 representa a distribuição espacial do estanho nas folhas das estevas.

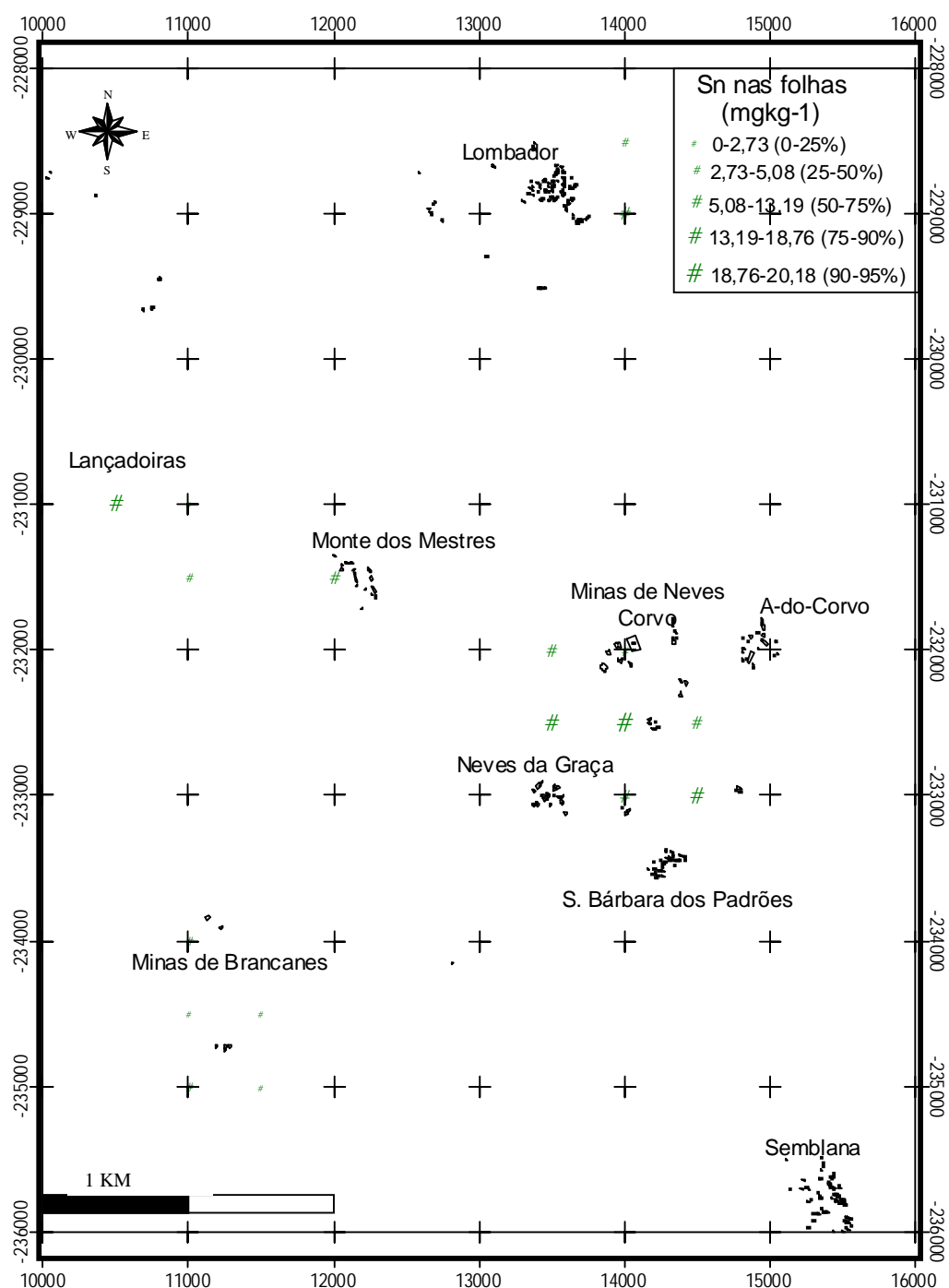


Fig. 6.9.2.1. - Representação espacial dos percentis do Estanho (mg kg⁻¹) nas folhas das estevas

A concentração do estanho nas folhas é maior nas proximidades da mina de Neves Corvo do que nas outras áreas analisadas. No entanto, como foi referido atrás as concentrações nas raízes são mais elevadas.

Existem possivelmente factores relacionados até com a própria planta que podem condicionar a mobilidade do estanho do solo para as estevas e nestas, da raiz para as folhas.

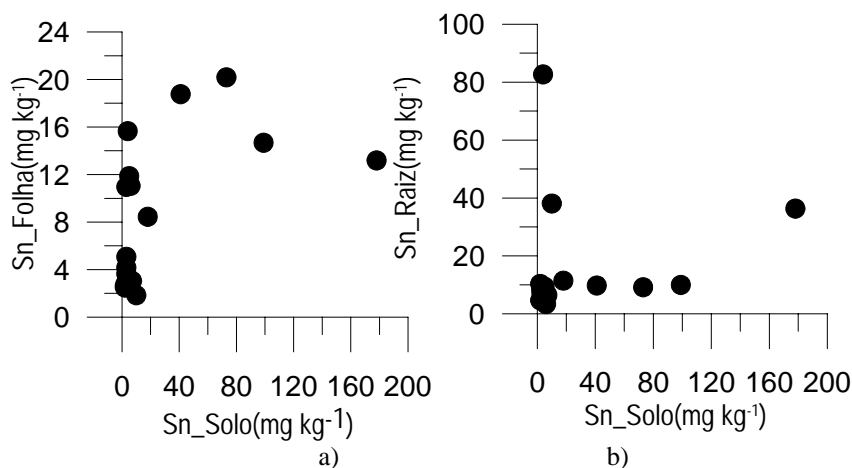


Fig 6.9.2.2. Representação da relação do Sn no solo-folha em a) e solo-raiz em b) respectivamente

Os diagramas da Figura 6.9.2.2 mostram que a relação entre as concentrações de estanho nas folhas (a) e nas raízes (b) das estevas e, as concentrações de estanho nos solos não é muito nítida, havendo no entanto uma tendência para que as concentrações em Sn mais elevadas nos solos correspondam às mais elevadas nas folhas e da raiz da esteva, havendo no entanto, nesta última, excepções.

A Figura 6.9.2.3 representa a relação das concentrações de estanho no solo (a) nas folhas (b) e raízes (c) da esteva com o pH do solo.

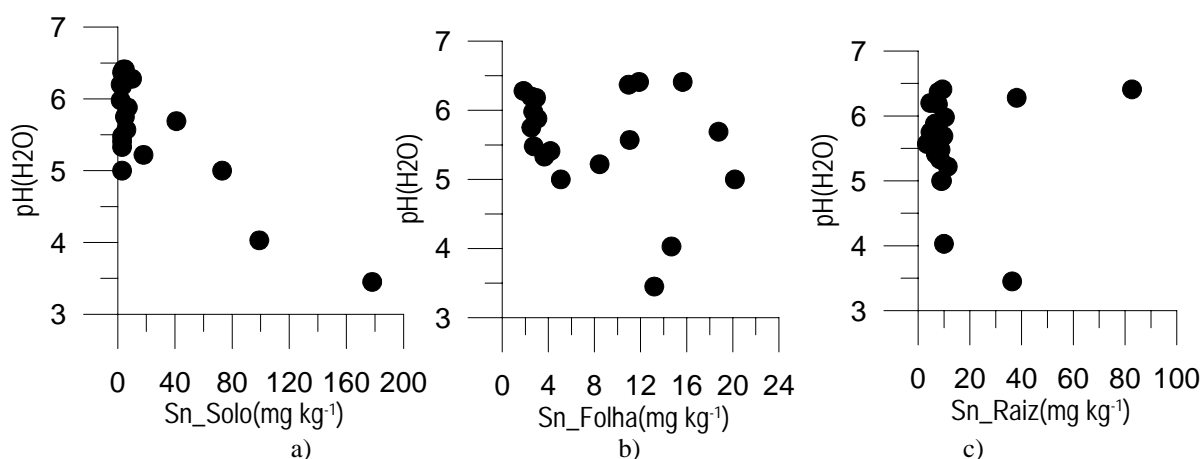


Fig.6.9.2.3. -Representação da relação de Sn-solo e pH no solo em a) Sn-folha e pH no solo em b) e Sn-raiz e pH no solo em c)

À medida que as concentrações de estanho nos solos aumentam os valores de pH dos solos diminuem, confirmando a afirmação de autores como KABATA-PENDIAS *et al.* (1985). A relação entre as concentrações de estanho nas folhas e o pH dos solos mostra em parte que os baixos valores de pH estão relacionados com as mais altas concentrações de estanho. Nas raízes parece haver tendência para ter amostras com comportamentos diferentes relativamente ao pH do solo.

6.9.3. Estanho nos sedimentos

No Quadro 6.9.3 estão representados os resultados de alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de sedimentos na área de estudo.

Quadro 6.9.3. – Representação dos teores de Estanho nos sedimentos de Neves Corvo

Sedimentos	
Sn (mg kg ⁻¹)	Presente trab.
Mínimo	<1
Máximo	39,5
Média aritmética	4,7
Média geométrica	2,5
Mediana	1,9
Moda	1,7
Variância	58,6
Desvio padrão	7,7
Dmax(K-S)	0,36158(p<0,01)
Dmax_log(K-S)	0,20121(p<0,05)

A população de estanho nos sedimentos ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal.

A distribuição espacial dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99% que pode ser observada na Figura 6.9.3.1.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

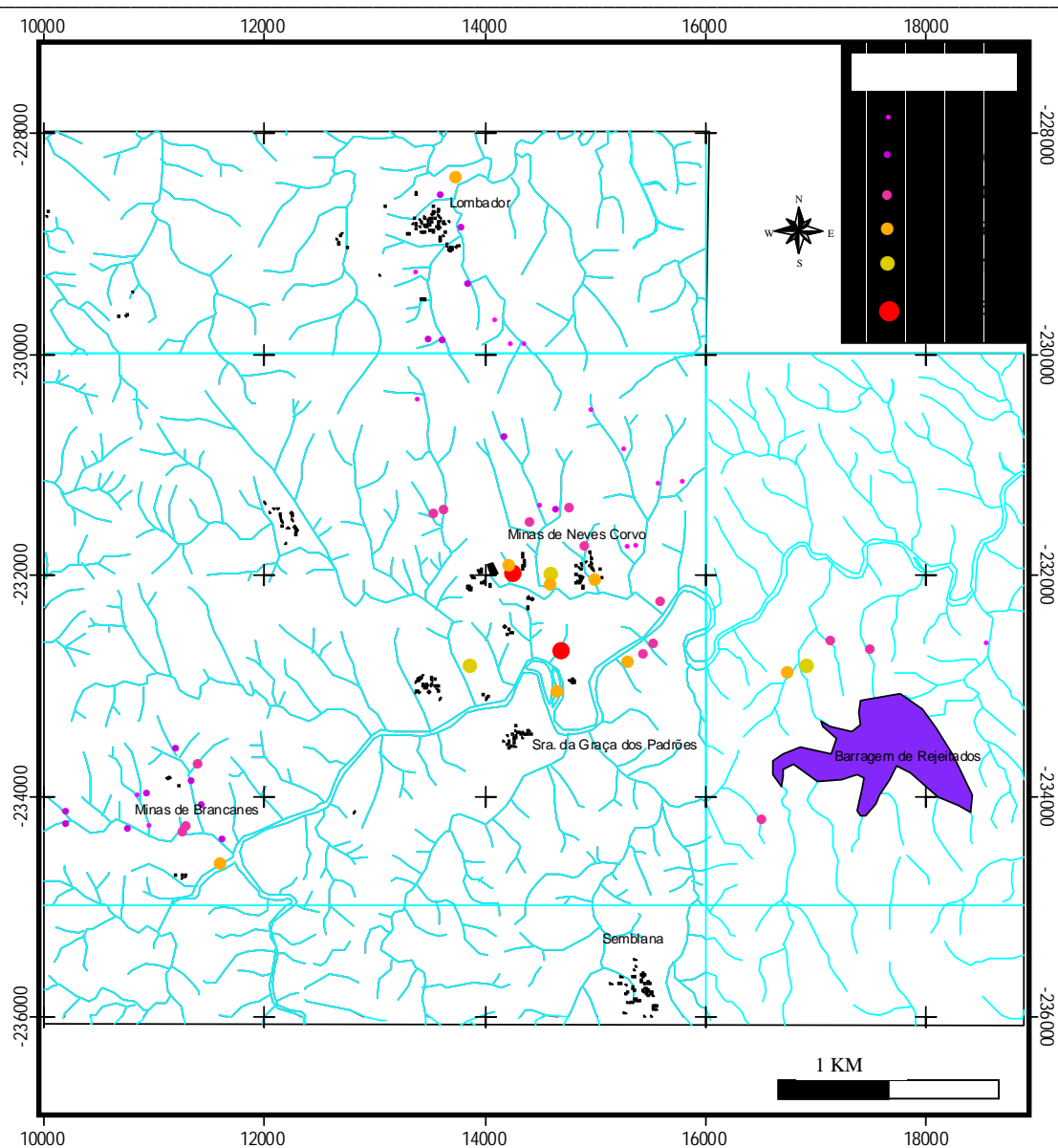


Fig. 6.9.3.1. - Representação espacial dos percentis do Estanho (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

O estanho nos sedimentos apresenta maiores concentrações junto à mina de Neves Corvo, junto à Ribeira de Oeiras e junto à Barragem de Rejeitados da mina. Visto este elemento ser um dos produtos de extracção da Mina de Neves Corvo e, apesar de ser um elemento com baixas concentrações, os maiores teores do elemento correspondem a amostras que se localizam nas proximidades da exploração actual de cobre e estanho. No Lombador e Brancanes observam-se dois locais com concentrações de Sn superiores ao percentil 75.

6.10. Zn – ZINCO

O zinco pertence ao Grupo 12 da Tabela Periódica, ocorre com abundância na Natureza sendo muito utilizado como protector de determinadas superfícies metálicas. Este elemento não é conhecido em formas tóxicas ao contrário do cádmio e do mercúrio que pertencem ao mesmo grupo, apresentando no entanto afinidades químicas com o cádmio. O zinco forma alguns compostos solúveis por exemplo com nitratos, sulfatos, sulfitos, percloratos e acetatos, presentes frequentemente nas soluções aquosas (BRÜMMER, 1986; COTTON *et al.*, 1999).

As associações geoquímicas do zinco são com o cádmio em todas as ocorrências; Cd, Pb, Ba e F em depósitos do tipo Mississippi Valley; Pb, Mn, Ba e Fe em depósitos vulcanogénicos estratiformes; Pb, Fe, Cu, Ag, Ba e Te em filões e sulfuretos maciços; Pb, Cu, Ag, B, Mo, W e Be em skarns; Mn, Ni, Cu e Co em nódulos de fundo marinho; Cu, Mo, Fe, Re, Au e Ag em depósitos do tipo pórfiro-cupríferos.

O zinco ocorre de forma mais ou menos bem distribuída em rochas magmáticas com concentrações em rochas máficas e em rochas sedimentares ricas em argila de 80 a 120 mg kg⁻¹, de 40 a 60 mg kg⁻¹ em rochas ácidas e em rochas sedimentares areníticas e carbonatíticas as concentrações são da ordem de 10 a 30 mg kg⁻¹. O zinco ocorre essencialmente como sulfureto simples (ZnS) embora se saiba que pode substituir o Mg²⁺ em silicatos. A solubilização dos minerais de zinco origina a formação de Zn²⁺ que é móvel especialmente em ambientes ácidos oxidantes.

A média das concentrações de zinco nos horizontes superficiais dos solos varia entre 17 e 125 mg kg⁻¹. A forma mais comum e móvel do zinco nos solos é Zn²⁺ embora possam ocorrer outras espécies iónicas. Assim, o Zn²⁺ é facilmente removido por troca catiónica em competição com outros catiões, em condições de pH <7, sendo 5 o valor de pH crítico para que ocorra desorção do zinco da superfície das fases sólidas. Em condições de pH >7 são os complexos orgânicos zincíferos os responsáveis pela solubilidade e mobilidade do zinco (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; ALLOWAY, 1995).

A mobilidade do zinco no ambiente secundário é elevada, em águas oxidantes, ácidas e neutras, e baixa em terrenos carbonatados. A sua mobilidade na solução aquosa pode ser diminuída por coprecipitação e adsorção em óxidos de ferro e manganês (LEVINSON, 1980). Os factores que controlam a mobilidade do zinco nos solos são muito semelhantes aos que controlam a mobilidade do cobre. O pH parece ser um factor que

controla fortemente a retenção de zinco nos solos, e a presença de matéria orgânica parece também ser importante (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; VRECA *et al.*, 2001).

Os produtos finais da degradação da matéria orgânica, são substâncias húmicas várias. Considerando apenas a solubilidade, estas substâncias dividem-se em, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos ambos tendo grandes afinidades com Zn^{2+} . Os ácidos fúlvicos são solúveis tanto em ambientes de pH ácido como básico, enquanto os ácidos húmicos apenas são solúveis em ambientes alcalinos. Verifica-se assim, que são os ácidos fúlvicos que têm um papel mais importante na solubilidade e mobilidade do zinco por a sua solubilidade não ser dependente do pH da solução (ALLOWAY, 1995).

Segundo KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) a fracção de zinco associada aos óxidos de ferro e manganês é a que se encontra mais disponível para as plantas. A solubilidade do zinco nos solos é possível quando o cálcio e o fósforo não se encontram em quantidades significativas, de contrário, os mesmos promovem a sua imobilização. O mesmo acontece em solos ricos em compostos de enxofre e cálcio. Estas situações geram impactos importantes de deficiência de zinco nas plantas. Aparentemente, as reacções aeróbicas-anaeróbicas cíclicas ao nível do solo resultam no aprisionamento e libertação de metais como o zinco, de acordo com condições relacionadas com, a matéria orgânica, a actividade microbiana, condições redox, pH, etc. (CAMBIER *et al.*, 1999).

O zinco é essencial para a sua nutrição das plantas, embora estudos referidos em KABATA-PENDIAS *et al.* (1985) mostrem que o ião Zn^{2+} não é uma forma importante para a nutrição das plantas, e que as fracções de zinco ligadas a compostos orgânicos com carga negativa são os compostos de zinco mais significativamente encontrados nos tecidos vegetais. Pelo contrário, ALLOWAY (1995) afirma ser o Zn^{2+} a forma predominantemente absorvida pelas raízes das plantas, embora os complexos orgânicos ricos em zinco também sejam importantes neste processo. Porém, é geralmente aceite pela maioria dos autores que, as formas de zinco mais facilmente absorvidas pelas plantas são os compostos hidratados e a forma iónica Zn^{2+} .

Em condições de alguma deficiência de zinco nos solos a translocação do elemento na planta, das folhas mais antigas para as folhas mais novas, é insignificante e, é apenas em condições de grande absorção de zinco pela planta que está garantida a sua translocação das folhas mais velhas para os órgãos e folhas novas. Durante a maturação da planta a translocação do zinco é feita de forma descontínua (CAMBIER *et al.*, 1999) e,

aparentemente, o zinco acumula-se preferencialmente nas folhas mais maduras.

As necessidades em zinco das plantas diferem de acordo com o grau de maturação das espécies em causa e, variam de espécie para espécie. Este elemento é componente essencial duma grande variedade de enzimas e está relacionado com o metabolismo de proteínas e hidratos de carbono (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). A função bioquímica do zinco mais importantes para as plantas é o incremento da permeabilidade das membranas das células ajudando a estabilizar os sistemas celulares. Além disso, o zinco parece aumentar a resistência das plantas à secura e a doenças provocadas por determinadas bactérias e fungos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; ALLOWAY, 1995).

Recentemente tem sido estudada a toxicidade do zinco para as plantas relacionada com a utilização prolongada nos solos de fertilizantes ricos em zinco, e a toxicidade em zinco nas plantas em áreas industriais, através da deposição de partículas nos tecidos foliares, reconhecendo-se que as plantas têm elevada tolerância a este elemento. Quando ocorre toxicidade, esta reflete-se no crescimento das plantas e as concentrações críticas variam entre 300 e 400 mg kg⁻¹. Muitas espécies de plantas em áreas mineiras reflectem a presença de anomalias no solo devidas à mineralização, servindo assim como bioindicadores de mineralização (LEGITTIMO *et al.*, 1995; PRATAS, 1996). Valores de deficiência de zinco nas plantas são referidos como variando entre 10 e 20 mg kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985; CAMBIER *et al.*, 1999).

O zinco é antagónico com vários elementos na assimilação destes por parte das plantas. Assim, a assimilação do arsénio pode ser controlada com a presença de zinco no solo. O fósforo, o cálcio, o cobre e o ferro são também elementos antagónicos do zinco. O pH parece no entanto controlar os antagonismos e sinergismos do zinco e dos outros elementos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985).

Na área mineira de Neves Corvo estudou-se a distribuição do zinco nos solos, nas estevas e nos sedimentos cujos resultados são apresentados em seguida.

6.10.1. Zinco nos solos

No sentido de observar o comportamento do zinco nas amostras de solos colhidos nas duas campanhas, foram elaborados os estatísticos básicos que constam do Quadro 6.10.1.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.10.1. – Estatísticos sumários dos teores de Zinco das duas populações de solos que representam a área

Zn (mg kg ⁻¹)	Solos 1ª Campanha	Solos 2ª Campanha	(GRIMES <i>et al.</i> , 1994) solos de Neves Corvo
Mínimo	17	19	<5
Máximo	266	607	110
Média aritmética	48	65	
Média geométrica	45	53	36
Mediana	45	51	
Moda	49	51	
Variância	548	4933	
Desvio padrão	23	70	
Dmax(K-S)	0,150802(p<0,01)	0,29734(p<0,01)	
Dmax_log(K-S)	0,049657(p>0,2)	0,104849(p>0,2)	
Solos argilosos KABATA-PENDIAS <i>et al.</i> , 1985)	Média 80-120 Média mundial 17-125		
(PRATAS, 1996) solos mina do Borralhal	Média 80,1		
(FARAGO <i>et al.</i> , 1992) solos de Neves Corvo	61,3-68,7		
(ALVARENGA, 1997) (média na mina de Aljustrel)	359		

Ambas as populações de solos se ajustam melhor a uma distribuição lognormal. Nos solos colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores mais elevados de zinco do que nos outros solos.

Os teores médios mundiais das concentrações totais de zinco variam entre 17 e 125 mg kg⁻¹. Assim, verifica-se que neste estudo, as concentrações de zinco dos solos de ambas as campanhas apresentam níveis médios considerados de fundo. Tanto FARAGO *et al.* (1992) como GRIMES *et al.* (1994) obtiveram teores na área de Neves Corvo que também se encontram dentro do intervalo de variação das concentrações médias mundiais. O mesmo não acontece com os valores registados por ALVARENGA (1997) em Aljustrel onde as concentrações de Zn nos solos foram cerca de três vezes superiores ao limite máximo da variação dos teores médios mundiais. As concentrações de zinco encontradas por PRATAS (1996) na Mina do Borralhal são superiores aos valores encontrados em Neves Corvo embora estejam ainda dentro do intervalo dos teores médios mundiais.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

A distribuição espacial do zinco na área em estudo é apresentada nas Figuras 6.7.1.1 e 6.7.1.2 pelos intervalos dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99%. No sentido de poder fazer a comparação entre os solos de ambas as campanhas, foi escolhida a população de teores de zinco que apresentava percentis mais elevados e esses, foram utilizados nas duas cartografias. Foram neste caso escolhidos os percentis das amostras de solos colhidos na 2ª Campanha.

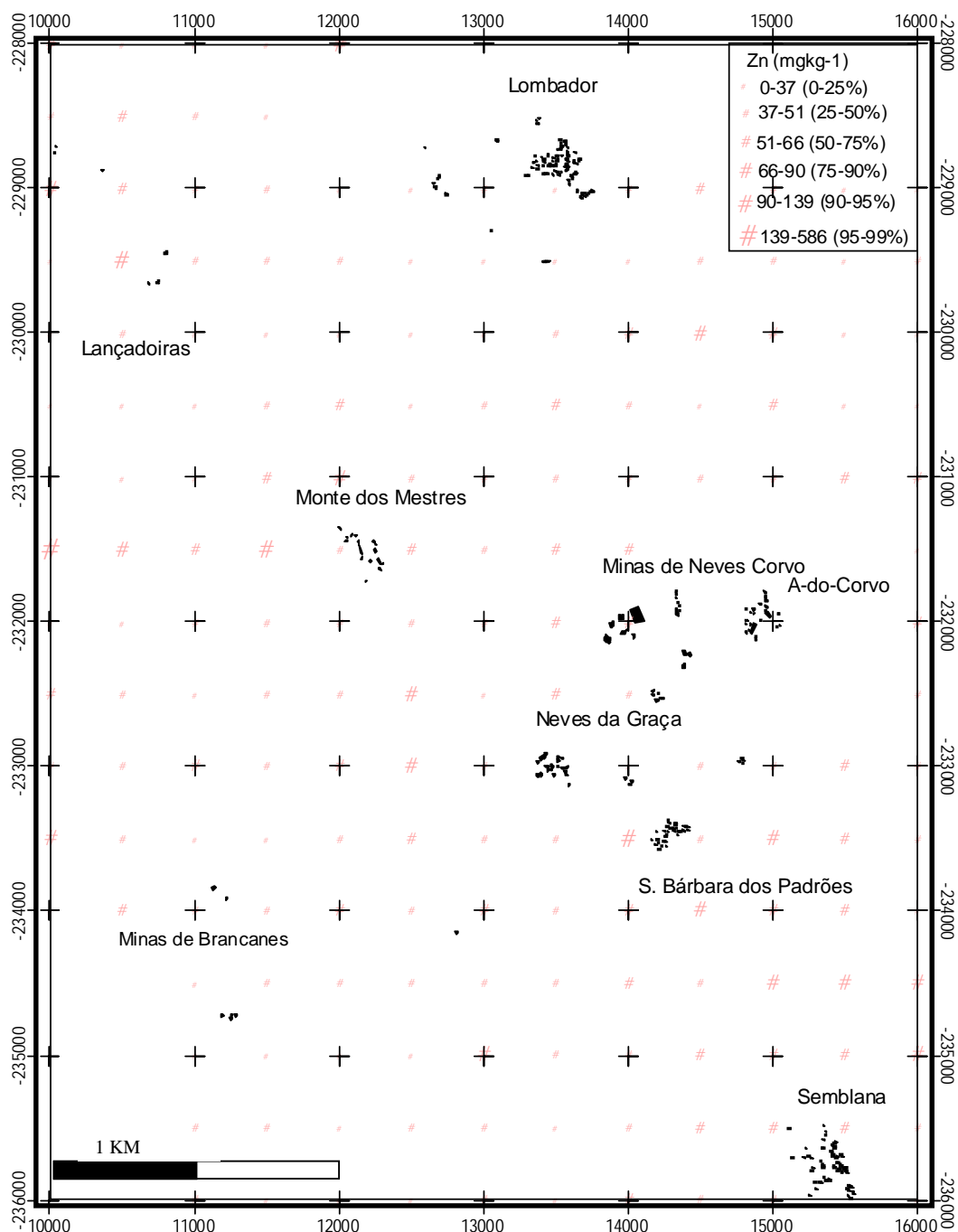


Fig. 6.10.1.1. - Representação espacial das classes de percentis do Zinco (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 1ª Campanha

O zinco distribuído nos solos colhidos na 1ª Campanha reflecte teores mais elevados nas formações do CVS com uma disposição NW-SE, do que, nas formações do Flysch. Foram ainda detectadas concentrações elevadas numa área a SW e a N de Lançadoiras que podem estar relacionadas com a actividade mineira abandonada. São também detectadas concentrações elevadas nos solos aluvionares da Ribeira de Oeiras. Estas concentrações podem estar mais relacionadas com a fixação do zinco na matéria orgânica que possivelmente ocorre aqui em maiores quantidades, embora não ultrapasse valores superiores ao intervalo de percentil 75-90%.

No mapa que representa a distribuição espacial do zinco nos horizontes superficiais dos solos da 2ª Campanha (Figura 6.10.1.2), observa-se uma maior concentração do elemento junto à mina de Neves Corvo e a sul desta numa direcção NW-SE até S. Bárbara dos Padrões. Na direcção para NW os teores elevados observam-se nas formações do CVS e mineralizações antigas nestas formações. Também nestes solos, as mais elevadas concentrações, atingindo teores no intervalo 95-99%, se encontram nos solos aluvionares a sul de Neves Corvo na Ribeira de Oeiras.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

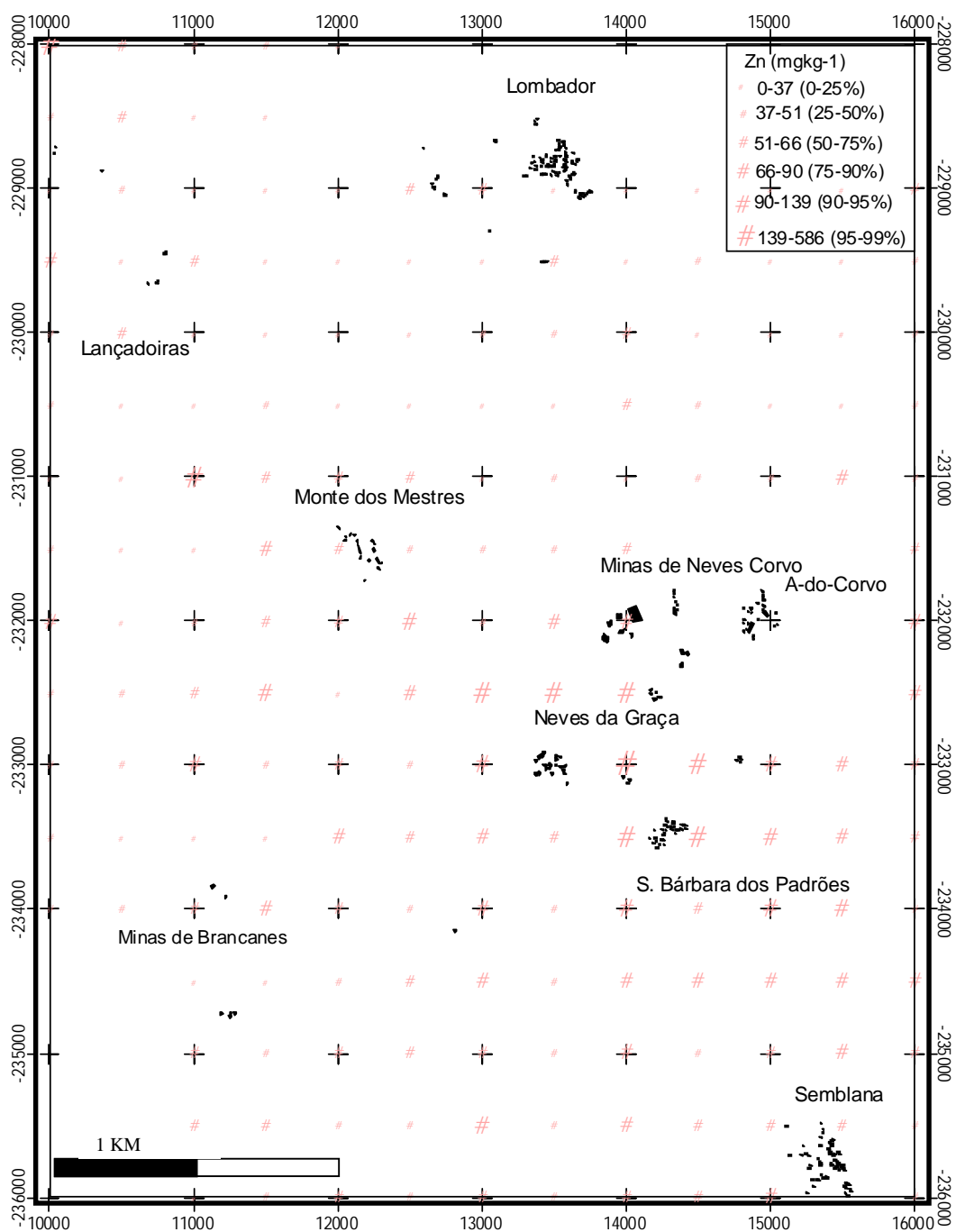


Fig. 6.10.1.2. - Representação espacial das classes de percentis do Zinco (mg kg⁻¹) nos solos colhidos na 2ª Campanha

6.10.2. Extracções parciais do zinco nos solos colhidos na 2ª Campanha

Na Figura 6.10.2.1 estão representados graficamente e em percentagem, as extracções parciais de zinco obtidas para cada amostra.

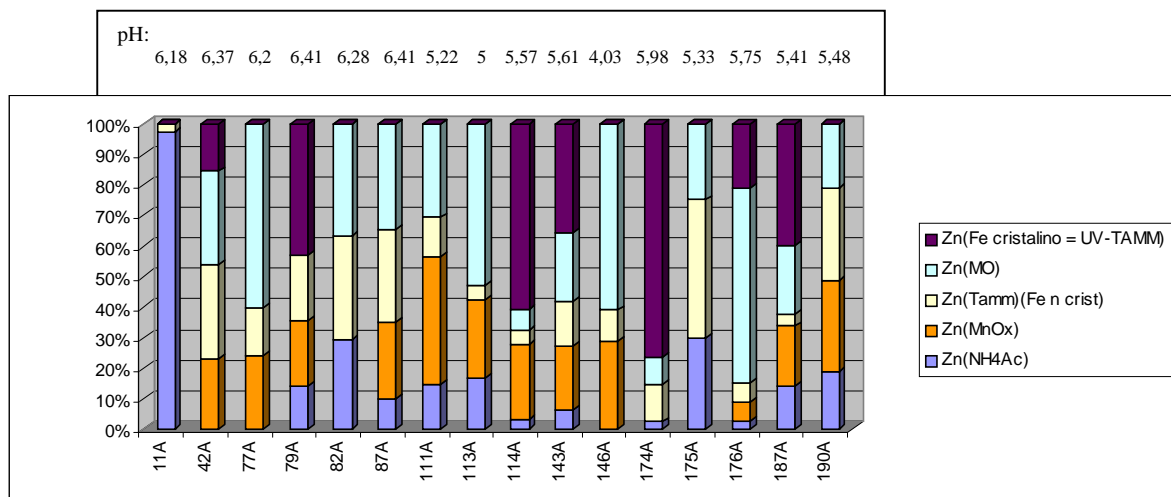


Fig. 6.10.2.1. - Representação gráfica dos teores de Zn nas extracções parciais dos solos expressos em percentagem

No solo 11A o zinco encontra-se quase exclusivamente na fracção de troca, forma considerada normalmente disponível. Nos solos 146A (próximo da mina de Neves Corvo) e 77A (próximo da mina abandonada Algaré), o zinco encontra-se exclusivamente nos óxidos de ferro e manganês e na matéria orgânica.

O zinco apresenta uma grande afinidade com a matéria orgânica, por esta ter grande capacidade de reacção do elemento. De facto, nos solos estudados, com excepção das amostras 11A e 79A onde está ausente e nas amostras 114A e 174A onde os teores são baixos, todas as outras amostras apresentam zinco em quantidade apreciável na fracção orgânica. No entanto, a diferenciação nos componentes da matéria orgânica pode originar mecanismos de solubilização/insolubilização dos compostos orgânicos ricos em zinco, dependendo das características dos solos.

Observa-se ainda um facto muito interessante que se relaciona com o antagonismo verificado nas fracções de troca dos elementos zinco e cobre, pois conjuntamente com o cálcio, fósforo, e arsénio, o cobre é um elemento que compete com o zinco pelos locais de troca (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985). Verifica-se assim que, na amostra 11A praticamente todo o zinco está na fracção de troca, estando ausente na fracção orgânica e, se observarmos os resultados das extracções parciais do cobre, este elemento está ausente na fracção de troca deste solo 11A, não se encontrando na matéria orgânica mas sim, retido

nos óxidos de ferro. Atendendo à área onde a amostra 11A foi colhida e muito embora não tenha sido determinado o teor em matéria orgânica nestes solos, em regra, para as condições climáticas da zona e para o tipo de solo o seu teor deve ser muito baixo.

Admite-se assim a fixação do zinco, através da matéria orgânica, no solo 146A localizado junto à Ribeira de Oeiras o qual possivelmente contém mais matéria orgânica, pois trata-se de um solo aluvionar. Este solo apresenta a concentração de 250 mg kg^{-1} de zinco nesta fracção (Figura 6.10.2.2) estando por esse facto o elemento ausente nas posições de troca catiónica, contrariamente ao cobre que no mesmo solo está na sua maioria associado à fracção de troca. Por outro lado, todo o cobre no solo 146A se encontra na fracção de troca estando aí o zinco ausente.

O conhecimento das propriedades dos solos e consequentemente dos mecanismos que explicam o comportamento do zinco, é importante para compreender os mecanismos de mobilidade e imobilidade do zinco no solo, ou de qualquer outro elemento. No entanto, de acordo com os dados bibliográficos disponíveis, poderá pôr-se a hipótese de que algum deste controle seja função da fixação do zinco por parte dos componentes da matéria orgânica. Sendo o comportamento destes componentes, como foi atrás referido, em parte dependente do pH do solo, poderiam em determinadas condições por descomplexação/solubilização libertar o zinco, controlando assim a possibilidade do elemento competir pelos locais de troca com elementos como o arsénio o fósforo ou o cobre.

A Figura 6.10.2.2 representa as concentrações de zinco expressas em mg kg^{-1} nas extracções parciais dos solos.

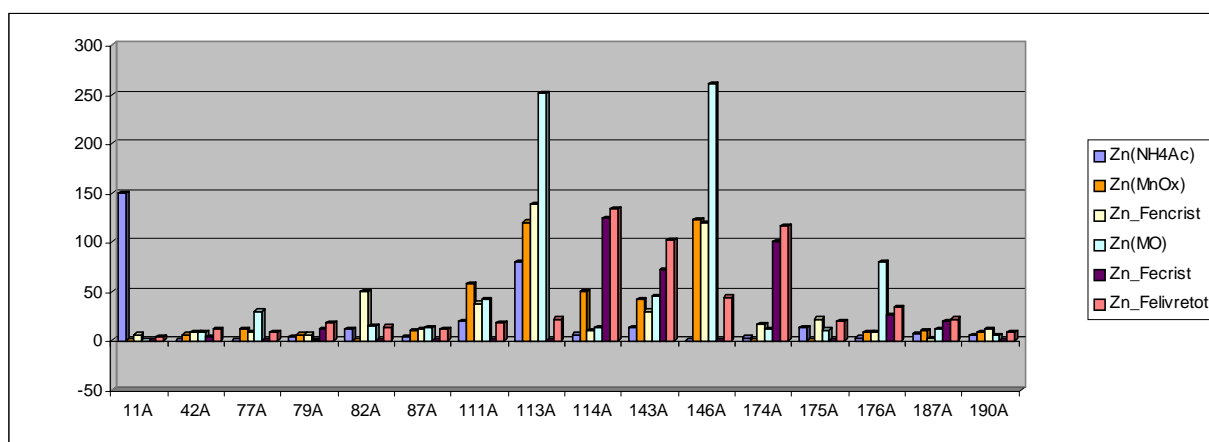


Fig. 6.10.2.2. - Representação gráfica dos solos analisados para Zn nas extracções parciais expressos em mg kg^{-1}

O antagonismo entre o zinco e o cobre e as características dos solos que levam à mobilização/fixação de um ou de outro elemento é agora uma dedução com base no fraccionamento feito e que deve ser apoiada futuramente com mais amostras e com uma análise mais completa das características dos solos.

Em Aljustrel ALVARENGA (1997) determinou em média valores de zinco na fracção de troca de $15,5 \text{ mg kg}^{-1}$ sendo o mínimo obtido de $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e o máximo de $67,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Em Neves Corvo FARAGO *et al.* (1992) mostra através dos teores de zinco na fracção de troca que este elemento não estará disponível nos solos analisados, pois as concentrações são de $0,51\text{-}3,13 \text{ mg kg}^{-1}$ na fracção de troca sendo na zona de controlo de $0,39 \text{ mg kg}^{-1}$. Neste estudo, e para Neves Corvo a média dos valores de zinco na fracção de troca é de 20 mg kg^{-1} sendo o mínimo de 0 mg kg^{-1} e o máximo de 150 mg kg^{-1} .

6.10.3. Zinco nas estevas

No Quadro 6.10.3 constam os estatísticos básicos do zinco, elaborados para as 19 plantas, raíz e folhas, sendo estes, comparados com os teores totais e extraídos com acetato de amónio e com peróxido de hidrogénio, isto é, contidos na matéria orgânica dos solos colhidos na 2ª Campanha nos mesmos locais e na mesma altura.

Quadro 6.10.3. – Estatísticos dos teores de Zinco na folha e raíz da esteva e nos horizontes superficiais dos solos

Zn(mg kg⁻¹) CAB=(F+R)/S =5.49 e 2.2	Folhas	Raíz	Solo a)	NH ₄ Ac Solo	Matéria Orgânica Solo	(PRATAS, 1996) Folhas de esteva na Mina do Borralhal
Média aritm.	86,5	23,3	149,7	20	50	54,4
Média geom.	74,6	20,6	81,2			
Mediana	63,4	20,4	59	6	14	49,9
Moda	-----	-----	32			
Mínimo	33,6	10	20	0	0	30,4
Máximo	177,1	70,7	607	150	260	144,7
Variância	2357,1	186	35535	1568	6874	
Desvio Pad	48,5	13,6	188,5	40	83	

a) os estatísticos aqui apresentados referem-se apenas aos pontos dos quais se tem plantas

Na amostra de solo 11A onde o zinco se encontra quase todo em fracção de troca não é onde a esteva apresenta as maiores concentrações. No entanto, a amostra 146A onde a maior parte do zinco se encontra na matéria orgânica as concentrações nas folhas são as mais elevadas de todas as plantas analisadas pois provavelmente os complexos orgânicos de zinco aí presentes são absorvíveis pelas estevas.

Observa-se que em todas as amostras a concentração de zinco é superior nas folhas do que nas raízes. Nenhuma das plantas apresenta teores acima dos níveis considerados de toxicidade, ou seja, superiores a 300 ou 400 mg kg⁻¹. Também não se verifica deficiência de zinco nestas estevas, ou seja, valores abaixo de 10 a 20 mg kg⁻¹.

Nas folhas das estevas analisadas por FARAGO *et al.* (1992) em Neves Corvo os teores médios de Zn variam entre 42,7 mg kg⁻¹ e 60,8 mg kg⁻¹ nos conjuntos de amostras em perfil transversal às formações do CVS e das amostras junto a Neves Corvo e, é de 30,2 mg kg⁻¹ na área de controlo próximo de Almodovar.

Os teores médios de Zn as estevas, neste trabalho, são mais elevados do que os teores indicados por FARAGO *et al.* (1992) e do que, os teores contidos em folhas de estevas na Mina do Borralhal (PRATAS, 1996). As concentrações médias de zinco nas folhas de estevas em Aljustrel (ALVARENGA, 1997) foram de 189 mg kg⁻¹, ou seja, cerca de duas vezes superiores aos teores de zinco determinados nas folhas das estevas neste estudo.

No cálculo do coeficiente de absorção biológica (CAB) foi utilizado, como para todos os elementos o teor na fracção de troca do solo, ou seja, $CAB = (Folha + Raíz) / Solo (NH_4Ac)$ que é para o zinco de 5,49. Este valor mostra que a planta é acumuladora de quantidades consideráveis de zinco.

Como no caso do zinco, a correlação deste elemento com a matéria orgânica é elevada, por isso, foi também calculado o CAB considerando o teor de zinco associado à fracção orgânica. Assim, o $CAB = (Folha + Raíz) / Solo (MO)$ de zinco foi de 2,2. O coeficiente de absorção biológica obtido ao utilizar a fracção de zinco presente na matéria orgânica é pois inferior ao obtido na fracção de troca dos solos. No entanto, a presença do zinco é dominante na matéria orgânica e, quando ocorrem alterações das condições do meio, a concentração do zinco pode também ser alterada, tanto na solução do solo, como na própria planta (GRAHAM *et al.*, 1996; VRECA *et al.*, 2001).

A Fig. 6.10.3.1. representa a distribuição espacial dos percentis do zinco nas folhas da esteva.

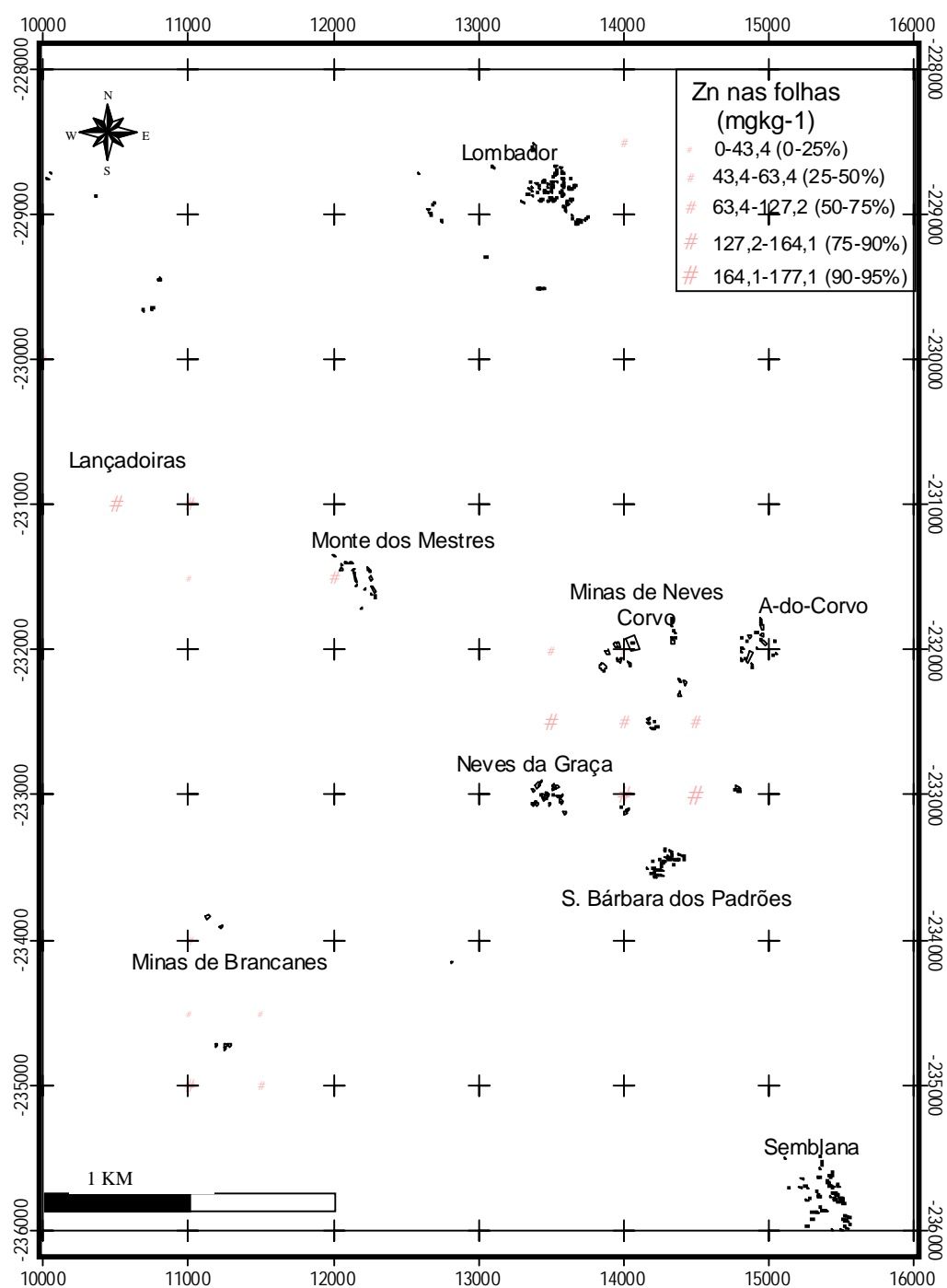


Fig. 6.10.3.1. - Representação espacial dos percentis do Zinco (mg kg⁻¹) nas folhas das estevas

As maiores concentrações de zinco encontram-se junto a Neves Corvo, reflectindo possivelmente a actividade mineira actual. As áreas mineiras abandonadas apresentam concentrações menores, embora na zona de Lançadoiras exista um valor acima do percentil 75%. As concentrações de zinco nas raízes das estevas são bastante mais baixas do que nas folhas, no entanto, a amostra que apresenta mais alta concentração de zinco nas raízes,

apresenta também a mais alta concentração nas folhas.

As Figuras 6.10.3.2 e 6.10.3.3 representam diagramas da relação entre as concentrações do zinco nas folhas (a), raízes (b) e nos solos onde estas se desenvolvem e as correlações das folhas (a) e raízes (b) com o zinco na fracção de troca nos solos, respectivamente.

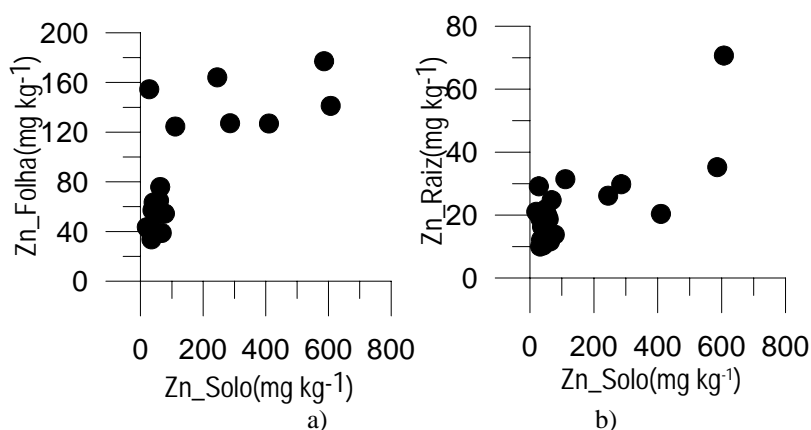


Fig. 6.10.3.2. –Representação da relação solo-folha em a) e solo-raíz em b) respectivamente

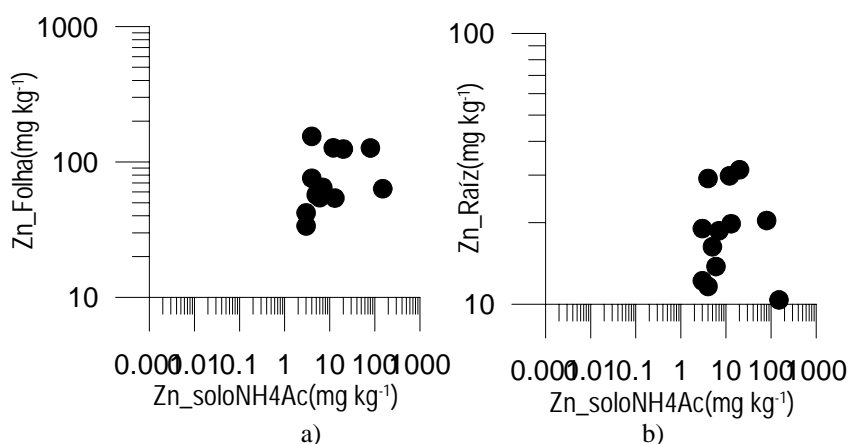


Fig. 6.10.3.3. - Representação da relação Zn_ solo(NH₄Ac)-folha em a) e Zn_ solo(NH₄Ac)-raíz em b)

As mais altas concentrações do zinco total nos solos correspondem às mais altas concentrações nas folhas e raízes da esteva. No entanto, não parece haver grande relação entre as concentrações de zinco na fracção de troca do solo e as concentrações do elemento tanto na folha como na raíz da esteva.

Como durante o estudo do comportamento do zinco, observámos que a matéria orgânica tem grande capacidade de fixar o elemento, apresenta-se então a relação entre a concentração do zinco associado à fracção orgânica e a concentração do zinco tanto nas raízes como nas folhas das estevas (Figura 6.10.3.4).

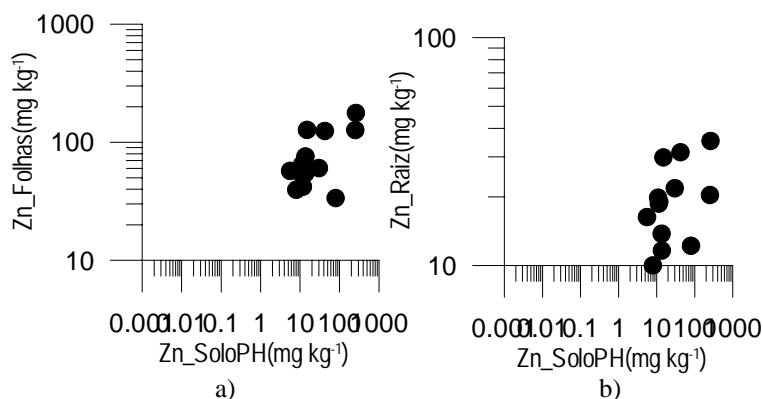


Fig. 6.10.3.4. - Representação da relação Zn_ solo(MO)-folha em a) e Zn_ solo(MO)-raíz em b)

Por haver duas amostras que juntas representam 64% desta extracção, presentes junto a Neves Corvo e que são a amostra 113A e 146A, os gráficos são representados em bi-logarítmo. Verifica-se pela núvem de pontos não existir uma relação nítida entre as concentrações de zinco na planta, folhas (a) e raíz (b), com o zinco na fracção orgânica do solo.

Os gráficos da Figura 6.10.3.5. representam a relação entre os teores de zinco nos solos (a), nas folhas (b) e nas raízes (c) da esteva com o pH dos solos.

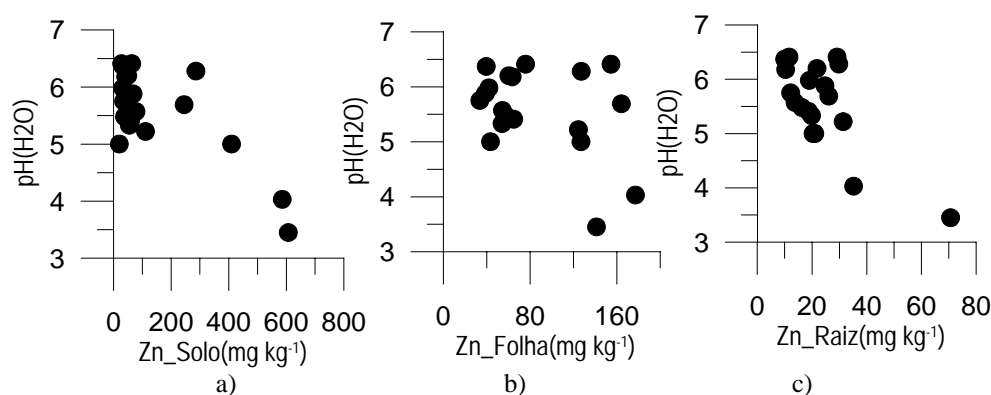


Fig.6.10.3.5. - Representação da correlacção dos teores de: a) Zn-solo e pH no solo, b) Zn- folha e pH no solo e c) Zn-raíz e pH no solo

Aparentemente, o aumento da acidez dos solos corresponde a um aumento da concentração do zinco tanto nos solos como nas estevas.

6.10.4. Zn nos sedimentos

No Quadro 6.10.4 apresentam-se alguns parâmetros estatísticos que reflectem o tipo de população de zinco nos sedimentos da área em estudo.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

Quadro 6.10.4. – Representação dos teores Zinco nos sedimentos de Neves Corvo e de sedimentos de corrente do País com origem em litologias de metassedimentos (FERREIRA, 2000)

Sedimentos		
Zn (mg kg ⁻¹)	Presente trab.	(FERREIRA, 2000)
Mínimo	28	7
Máximo	514	2365
Média aritmética	87	92
Média geométrica	67	66
Mediana	53	74
Moda	Múltipla	
Variância	7068	
Desvio padrão	84	134
Dmax(K-S)	0.321631(p<0.01)	
Dmax_log(K-S)	0.240345(p<0.01)	
média aritmética fonte de metassedimentos (FERREIRA, 2000) =89		

O zinco nos sedimentos amostrados nesta região, ajusta-se melhor a uma distribuição lognormal. As concentrações em zinco, de fundo do País dos sedimentos de corrente (FERREIRA, 2000) são em média um pouco superiores aos valores encontrados nestes sedimentos. As concentrações médias encontradas para os sedimentos originados em litologias de metassedimentos são muito aproximadas às concentrações de zinco nos sedimentos deste estudo.

Os valores de zinco nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são superiores no que diz respeito ao valor mínimo e inferiores relativamente ao valor máximo dos horizontes superficiais dos solos também analisados nesta região.

A distribuição espacial dos percentis 0-25%, 25-50%, 50-75%, 75-90%, 90-95% e 95-99% pode ser observada na Figura 6.10.4.1.

6. COMPORTAMENTO GEOQUÍMICO DOS ELEMENTOS

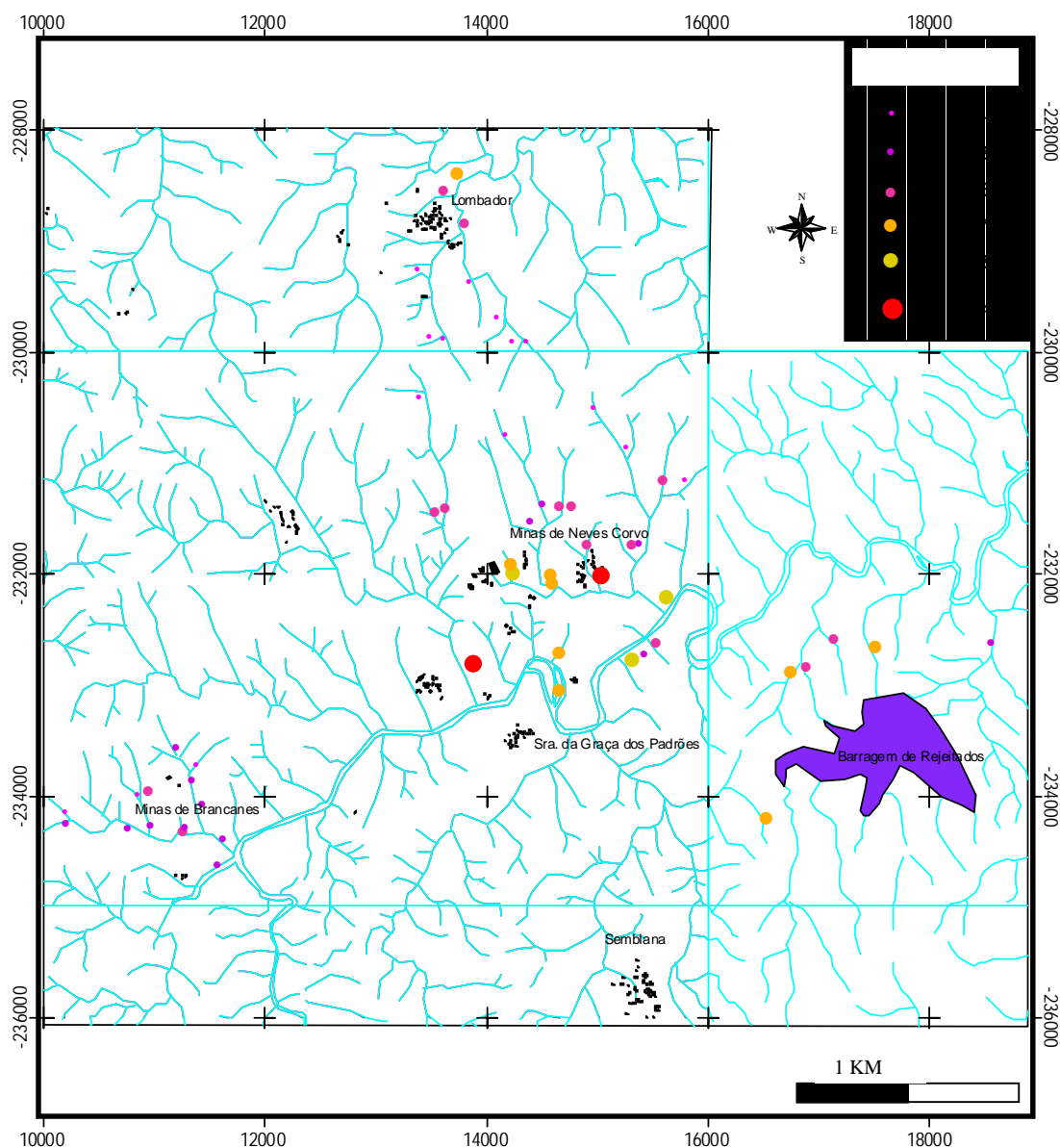


Fig. 6.10.4.1. - Representação espacial dos percentis do Zinco (mg kg^{-1}) nos sedimentos nas áreas amostradas

As concentrações que se encontram em percentis mais elevados são as que correspondem aos sedimentos que estão em linhas de água nas proximidades das infraestruturas mineiras de Neves Corvo e, junto à Ribeira de Oeiras a sul das infraestruturas da mina. Também junto à Barragem de Rejeitados da mina as linhas de água que têm as suas cabeceiras a juzante da parede principal da barragem, apresentam concentrações de zinco superiores a percentis de 50% e superiores a percentis de 75%.

6.11. OUTROS ELEMENTOS

Foram analisados mais 31 elementos além destes 10 que aqui foram estudados com mais detalhe e que são: Ag, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Hf, K, La, Li, Mg, Mo, Na, Nb, Ni, P, Rb, Sb, Sc, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zr.

Referentes a estes elementos estão em ANEXOS 4 e 5 os estatísticos da média, mediana, moda, mínimo, máximo, percentil 25 (perc.25), percentil 75 (perc.75), média geométrica, desvio padrão e variância. Estes quadros estatísticos representam respectivamente 185 solos da 1ª Campanha e, 185 solos colhidos na 2ª Campanha.

Verifica-se que, os elementos Ca, Co, Na, P, Sb, Sc, Sr, têm em média teores superiores nas amostras de solos da 2ª Campanha. Os elementos Ba, Be, Cd, Ce, Cr, K, La, Li, Mg, Ni, Rb, Th, Ti, V, Zr, apresentam teores médios mais altos nas amostras de solos colhidos na 1ª Campanha. Dos elementos Ag, Au, Bi, Ta, U, não se tiraram conclusões pois têm muitos valores abaixo do limite de detecção.

Foi ainda elaborado um quadro (ANEXO 6) que corresponde aos estatísticos de todas as amostras de solos colhidos na 2ª Campanha e, o pH dos mesmos, visto que, este conjunto tem mais amostras pois, faz a cobertura total da área de 6 x 8 km com densidade de 500 x 500 m.

Relativamente às tabelas dos estatísticos das concentrações das raízes e folhas das estevas presentes nos ANEXOS 7 e 8 respectivamente, verifica-se que apenas os elementos Cr, K, Rb, e Sr têm teores mais elevados nas raízes, que poderão corresponder a mecanismos de defesa da planta ou, outros mecanismos relacionados com a fisiologia das estevas. Assim, os elementos Ag, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Ce, Co, Hf, La, Li, Mg, Mo, Na, Nb, Ni, P, Sb, Sc, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, e Zr têm teores mais elevados nas folhas das estevas do que nas raízes. Estas conclusões resultam da análise das médias das concentrações.

7. ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Neste capítulo será apresentado o tratamento estatístico dos elementos com o objectivo de compreender o seu comportamento como conjunto pesquisando relações entre eles.

7.1 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS DOS SOLOS COLHIDOS NA 1ª CAMPANHA

Na Figura 7.1 apresenta-se a localização do conjunto das 187 amostras colhidas na 1ª Campanha e seleccionadas do arquivo do IGM.

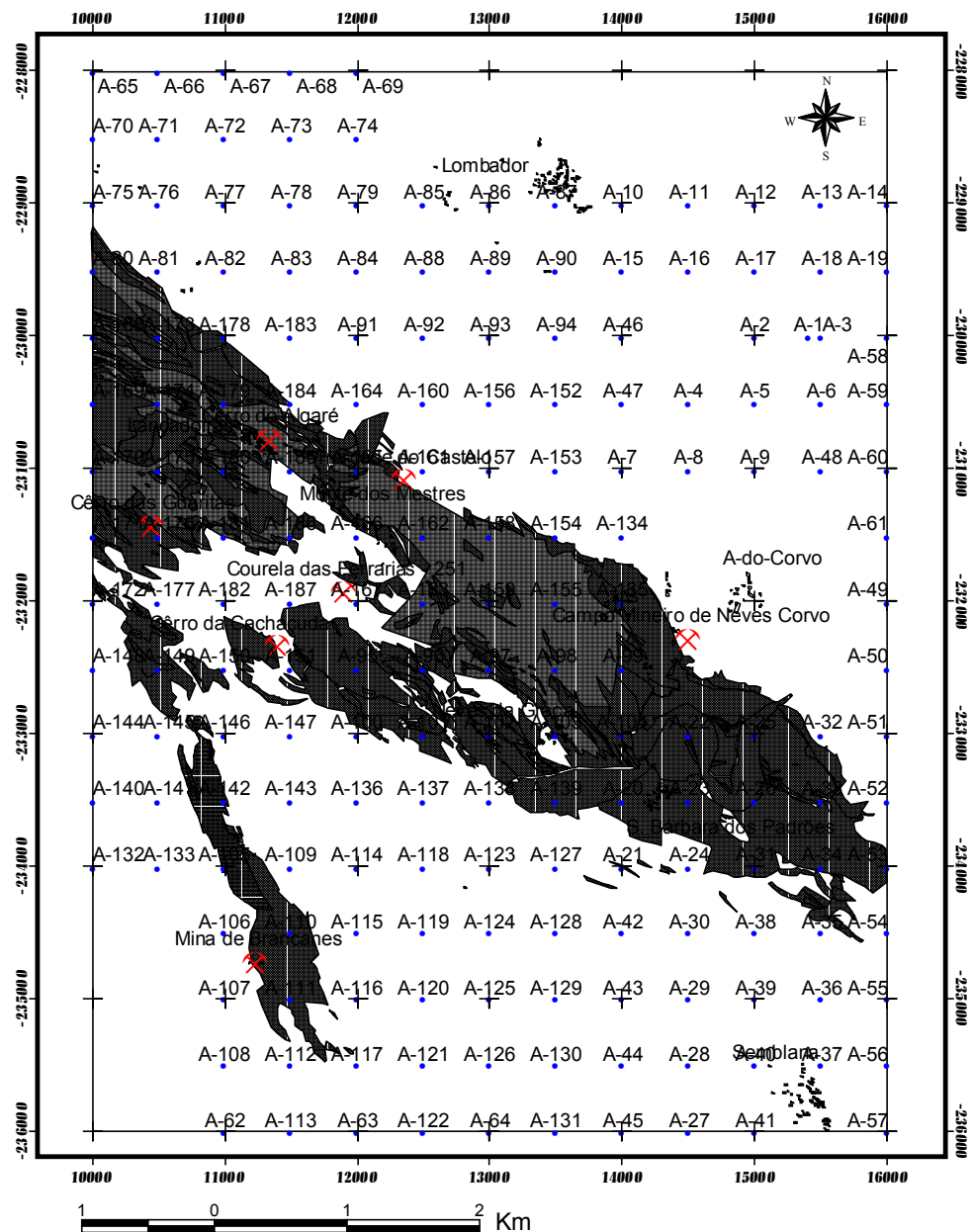


Fig. 7.1. – Localização das amostras colhidas na 1ª Campanha na área em estudo

A maioria dos elementos apresentam distribuições que podem ser consideradas lognormais outras podem ser consideradas normais, enquanto noutras os resultados dos testes de hipóteses não são conclusivos. Nomeadamente, de acordo com estes testes verifica-se que:

- Fe, Cr, Al e Na apresentam distribuições que podem ser consideradas normais;
- As, Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn e Zr apresentam distribuições que podem ser consideradas lognormais;
- O Na apresenta uma distribuição que não se pode considerar dentro das distribuições normais embora se ajuste melhor a esta distribuição do que à lognormal.
- Mo, Sb, Sn, Nb, apresentam distribuições que não se podem considerar dentro de distribuições lognormais embora se ajustem melhor a estas.
- Be, Cd, Sc ajustam-se melhor a distribuições normais, embora segundo alguns autores, nomeadamente HAWKES & WEBB (1962) e GARRET (1969), os elementos escassos se ajustem normalmente melhor a distribuições lognormais.
- Pelo facto de terem muitos valores abaixo do limite de detecção os elementos Au, Bi, Ta, U e W não são considerados em nenhuma destas distribuições.

Por o número de elementos com distribuições normais ser pequeno e, para o tratamento dos dados ser facilitado, foi decidido que em algumas situações, todos os elementos fossem logaritmizados.

Os elementos Au, Bi, Ta, U e W não entrarão em tratamentos estatísticos multivariados neste capítulo por não terem praticamente valores acima do limite de detecção.

7.1.1. Comparação entre grupos de elementos segundo a Análise Factorial em Componentes Principais (ACP) de litologias diferentes e do conjunto

Para analisar as relações entre os 35 elementos (Ag*, Al, As, Ba, Be*, Ca, Cd*, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf*, K, La, Li, Mg, Mn, Mo*, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb*, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn, Zr) executou-se uma Análise em Componentes Principais (ACP). Os elementos assinaladas com asterisco foram colocadas em suplementar no cálculo factorial, para não alterarem as características do quadro de dados inicial, pois têm muitos valores

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

abaixo do limite de detecção. Optou-se também por projectar estas variáveis no círculo de correlações após o cálculo factorial baseados nas restantes variáveis.

As correlações superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 podem ser observadas no Quadro 7.1.1.1. As correlações significantes podem ser observadas a vermelho na matriz de correlação no ANEXO 9.

Quadro 7.1.1.1. - Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a -0,5 dos solos colhidos na 1ª Campanha sem distinção litológica

Cu/Ni	0,81	Ni/Cr	0,57	As/V	0,65	V/Cr	0,91	Cr/Sc	0,85	Na/Sc	-0,61
Cu/Co	0,55	Ni/Ba	0,70	As/P	0,71	V/Ba	0,78	Cr/Li	0,60	Na/Ce	-0,74
Cu/Mn	0,62	Ni/Al	0,50	As/Cr	0,54	V/Al	0,83	Cr/Rb	0,64	Na/Li	-0,53
Cu/Fe	0,65	Ni/Na	-0,65	As/Ba	0,61	V/Na	-0,56	Cr/Be	0,59	Na/Rb	-0,86
Cu/As	0,74	Ni/K	0,70	As/Ti	-0,58	V/K	0,84	Ba/Al	0,68	Na/Be	0,64
Cu/V	0,63	Ni/Y	0,52	As/Al	0,54	V/Sc	0,93	Ba/Na	-0,63	K/Sn	0,71
Cu/P	0,65	Ni/Sc	0,72	As/Na	-0,61	V/Li	0,67	Ba/K	0,82	K/Y	0,50
Cu/La	0,60	Ni/Ce	0,59	As/K	0,70	V/Rb	0,78	Ba/Sn	0,58	Zr/Sc	0,58
Cu/Ba	0,62	Ni/Li	0,61	Mn/Ce	0,50	V/Be	0,72	Ba/Y	0,53	Zr/Hf	0,70
Cu/Ti	-0,53	Ni/Rb	0,68	As/Sn	0,61	P/La	0,52	Ba/Sc	0,79	Sn/Sc	0,52
Cu/Na	-0,71	Ni/Mo	0,55	As/Sc	0,61	P/K	0,59	Ba/Ce	0,53	Sn/Ce	0,60
Cu/K	0,68	Ni/Be	0,61	As/Ce	0,54	P/Sc	0,50	Ba/Li	0,56	Sn/Li	0,55
Cu/Sn	0,58	Co/Mn	0,82	As/Li	0,57	P/Ce	0,56	Ba/Rb	0,78	Sn/Rb	0,71
Cu/Sc	0,63	Co/P	0,56	As/Rb	0,68	P/Li	0,59	Ba/Be	0,73	Sn/Be	0,62
Cu/Ce	0,68	Mn/Ce	0,50	As/Mo	0,50	P/Rb	0,56	Ti/Na	0,57	Y/Rb	0,64
Cu/Li	0,58	Fe/As	0,65	As/Be	0,60	P/Be	0,50	Ti/Rb	-0,51	Y/Ce	0,57
Cu/Rb	0,67	Fe/V	0,86	Th/La	0,66	La/Na	-0,68	Al/K	0,82	Y/Sc	0,50
Cu/Mo	0,52	Fe/P	0,59	Th/Na	-0,59	La/K	0,63	Al/Zr	0,54	Sc/Li	0,70
Zn/Fe	0,59	Fe/Cr	0,81	Th/K	0,57	La/Sn	0,52	Al/Sn	0,53	Sc/Rb	0,82
Co/Ni	0,81	Fe/Ba	0,65	Th/Sn	0,57	La/Y	0,64	Al/Sc	0,86	Sc/Be	0,75
Ni/Mn	0,76	Fe/Al	0,82	Th/Y	0,57	La/Ce	0,93	Al/Li	0,70	Ce/Li	0,59
Ni/Fe	0,70	Fe/K	0,75	Th/Ce	0,65	La/Li	0,54	Al/Rb	0,72	Ce/Rb	0,74
Ni/As	0,59	Fe/Sc	0,84	Th/Rb	0,65	La/Rb	0,70	Al/Be	0,69	Ce/Be	0,52
Ni/V	0,76	Fe/Li	0,72	Sr/Ti	0,59	Cr/Ba	0,62	Na/K	-0,78	Li/Rb	0,69
Ni/P	0,62	Fe/Rb	0,67	Sr/Na	0,69	Cr/Al	0,80	Na/Sn	-0,65	Li/Be	0,70
Ni/La	0,55	Fe/Be	0,65	V/P	0,56	Cr/K	0,73	Na/Y	-0,59	Rb/Be	0,79

Os valores das correlações atrás referidas foram obtidos sem distinção da litologia, (referido “todos os solos” no tratamento estatístico posterior). Conforme foi observado em capítulos anteriores, os solos desenvolvidos nas rochas do CVS e, nos xistos e grauvaques do Flysch, têm grandezas de concentrações diferentes, tendo sido feito também o cálculo separado destas litologias. Das diferenças de concentração entre as litologias tentou-se extrair o máximo de informação acerca do comportamento de grupos dos elementos dessas litologias. O Quadro 7.1.1.2 apresenta os coeficientes de correlação superiores a 0,5 e inferiores a -0,5, entre os pares de elementos das amostras de solos do CVS e do Flysch. As correlações significantes para o CVS e Flysch respectivamente

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

podem ser observadas a vermelho, nas matrizes de correlação presentes nos ANEXO 10 e 11.

Quadro 7.1.1.2.- Coeficientes de correlação superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 entre pares de elementos de amostras de solos desenvolvidos no CVS e no Flysch

	CVS	Flysch		CVS	Flysch		CVS	Flysch		CVS	Flysch
Cu/Pb	0,60		V/Mo	0,66		Li/Rb	0,52	0,70	As/V		0,71
Cu/Zn	0,66		V/Be	0,62		Li/Be	0,63	0,69	As/P		0,74
Cu/Fe	0,58	0,66	P/Sc	0,50	0,50	Li/Hf	0,59		As/Cr		0,60
Cu/Sc	0,53		La/Na	-0,70	-0,60	Rb/Be	0,8	0,78	As/Na		-0,60
Pb/Zn	0,76		La/K	0,52	0,61	Ag/Sb	0,53		As/Li		0,55
Pb/As	0,63		La/Ce	0,89	0,93	Be/Hf	0,52		Th/Y		0,62
Pb/Sn	0,57		La/Rb	0,60	0,67	Cu/Ni		0,90	Sr/Ti		0,63
Pb/Ag	0,71		Cr/Ba	0,55	0,62	Cu/Co		0,69	Sr/Na		0,69
Pb/Sb	0,63		Cr/Al	0,60	0,85	Cu/Mn		0,73	V/P		0,58
Zn/Fe	0,55		Cr/K	0,52	0,77	Cu/As		0,75	V/Mg		0,50
Zn/Ag	0,65		Cr/Zr	0,57		Cu/V		0,68	V/Na		-0,6
Ni/Co	0,87	0,80	Cr/Sc	0,82	0,85	Cu/P		0,68	V/Sn		0,51
Ni/Mn	0,77	0,74	Al/Ba	0,53	0,71	Cu/Ba		0,70	V/Li		0,75
Ni/V	0,64	0,80	Ba/Na	-0,54	-0,70	Cu/Al		0,55	P/La		0,50
Ni/Mg	0,51		Ba/K	0,68	0,85	Cu/Na		-0,70	P/Cr		0,51
Ni/Ba	0,61	0,73	Ba/Y	0,63	0,50	Cu/K		0,76	P/K		0,59
Ni/Sc	0,51		Ba/Sc	0,78	0,79	Cu/Sn		0,60	P/Ce		0,54
Ni/Mo	0,64		Ba/Rb	0,69		Cu/Y		0,50	P/Li		0,59
Co/Mn	0,90	0,79	Ba/Mo	0,76		Cu/Sc		0,67	P/Rb		0,54
Co/Ag	-0,57		Ba/Be	0,72	0,73	Cu/Ce		0,69	La/Ba		0,50
Co/Hf*	-0,54		Ti/K	-0,59		Cu/Li		0,61	La/K		0,61
Mn/Ag	-0,57		Ti/Sn	-0,71		Cu/Rb		0,74	La/Y		0,66
Mn/Hf	-0,56		Ti/Li	-0,57		Cu/Be		0,61	La/Ce		0,93
Fe/As	0,53	0,66	Ti/Rb	-0,61		Ni/Zn		0,60	La/Li		0,52
Fe/V	0,72	0,88	Ti/Sb	-0,54		Zn/Fe		0,63	Cr/Mg		0,55
Fe/Cr	0,64	0,84	Ti/Be	-0,65		Zn/V		0,54	Cr/Li		0,66
Fe/Ba	0,61	0,64	Al/K	0,81	0,84	Zn/Cr		0,50	Cr/Rb		0,69
Fe/Al	0,85	0,82	Al/Zr	0,52	0,56	Zn/Mg		0,70	Cr/Be		0,61
Fe/K	0,67	0,75	Al/Sn	0,67	0,53	Zn/Sc		0,56	Mg/Al		0,54
Fe/Zr	0,50		Al/Sc	0,74	0,88	Zn/Li		0,52	Mg/Sc		0,53
Fe/Sc	0,81	0,84	Al/Li	0,75	0,71	Ni/Fe		0,78	Mg/Li		0,54
Fe/Li	0,58	0,73	Al/Rb	0,69	0,77	Ni/As		0,71	Ba/Zr		0,51
Fe/Rb	0,53	0,68	Al/Be	0,79	0,68	Ni/P		0,68	Ba/Sn		0,61
Fe/Mo	0,50		Al/Hf	0,61		Ni/Al		0,63	Ba/Ce		0,57
			Na/K	-0,71	-0,80	Ni/Na		-0,80	Ba/Li		0,59
Fe/Be	0,69	0,63	Na/Sn	-0,67	-0,60	Ni/K		0,81	Na/Sc		-0,70
As/Ba	0,52	0,64	Na/Y	-0,60	-0,60	Ni/Sn		0,57	Na/Ce		-0,70
As/Ti	-0,50		Na/Nb	-0,62		Ni/Y		0,55	Na/Li		-0,50
As/Al	0,60	0,56	Na/Ce	-0,77		Ni/Sc		0,78	Na/Be		-0,60
As/K	0,52	0,71	Na/Rb	-0,84		Ni/Ce		0,66	Zr/K		0,53
As/Sn	0,65	0,52	K/Sn	0,71	0,68	Ni/Li		0,73	Zr/Y		0,53
As/Sc	0,57	0,63	K/Y	0,51		Ni/Rb		0,80	Zr/Rb		0,54
As/Rb	0,51	0,65	K/Sc	0,72	0,89	Ni/Be		0,68	Zr/Be		0,55

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.1.1.2.-Continuação

	CVS	Flysch		CVS	Flysch		CVS	Flysch		CVS	Flysch
As/Sb	0,60		K/Ce	0,54	0,67	Co/Fe		0,61	Zr/Hf		0,73
As/Be	0,59	0,56	K/Li	0,62	0,76	Co/As		0,67	Sn/Sc		0,54
Th/La	0,51	0,68	K/Rb	0,94	0,94	Co/V		0,57	Sn/Ce		0,55
Th/Al	0,53		K/Be	0,84	0,79	Co/P		0,73	Sc/Y		0,51
Th/Na	-0,68	-0,60	K/Hf	0,50		Co/Ba		0,51	Y/Ce		0,58
Th/K	0,67	0,53	Zr/Sc	0,57	0,62	Co/Ti		-0,60	Ce/Sc		0,51
Th/Sn	0,75		Zr/Hf	0,67	0,73	Co/Na		-0,60	Li/Sc		0,73
Th/Ce	0,65	0,66	Sn/Y	0,52		Co/K		0,58	Be/Sc		0,75
Th/Li	0,61		Sn/Nb	0,61		Co/Sc		0,53	Ce/Li		0,57
Th/Rb	0,67	0,62	Sn/Li	0,61	0,50	Co/Ce		0,57	Ce/Be		0,51
Th/Hf	0,72		Sn/Rb	0,75	0,65	Co/Li		0,64	Li/Be		0,69
Sr/Al	0,51		Sn/Sb	0,56		Co/Rb		0,60			
V/Cr	0,91	0,91	Sn/Be	0,78	0,56	Mn/As		0,54			
V/Ba	0,78	0,78	Sn/Hf	0,71		Mn/P		0,71			
V/Al	0,60	0,88	Y/Rb	0,59	0,64	Mn/La		0,55			
V/K	0,63	0,88	Y/Mo	0,54		Mn/Ce		0,61			
V/Zr	0,51		Sc/Rb	0,69	0,86	Mn/Li		0,50			
V/Sc	0,92	0,94	Sc/Mo	0,64		Fe/P		0,60			
V/Rb	0,59	0,82	Ce/Rb	0,61	0,72	Fe/Mg		0,63			

A correlação do Pb com os elementos Zn, Sn, Cu, Ag, As é superior no CVS do que no Flysch, no entanto, as correlações do Cu com os outros elementos não são superiores no CVS como à partida seria de esperar, excepto com o Zn. As correlações com o Sn em geral são superiores com os outros elementos do CVS. As correlações da Ag com os outros elementos, são maiores no CVS do que no Flysch. As correlações negativas ocorrem essencialmente com o Ti e Na em ambas as litologias.

No Quadro 7.1.1.3 podem ser observadas as correlações para os elementos referidos no ponto anterior para os quatro primeiros eixos factoriais, obtidas a partir do cálculo da Análise em Componentes Principais (ACP) (PEREIRA & SOUSA, 1991) e, para todos os solos (Td), os solos do CVS (CVS) e os solos do Flysch (Flys).

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.1.1.3.- Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para Td-todos os solos; CVS- solos do CVS e Flys- solos do Flysch

	F1_Td	F1_CVS	F1_Flys	F2_Td	F2_CVS	F2_Flys	F3_Td	F3_CVS	F3_Flys	F4_Td	F4_CVS	F4_Flys
Ag*	0,14	0,32		-0,09	0,25		-0,24	-0,63		-0,16	0,46	
Al	0,76	0,84	0,80	0,43	-0,03	0,41	-0,24	-0,37	-0,07	-0,27	-0,20	-0,26
As	0,77	0,71	0,77	-0,09	0,03	-0,05	0,18	-0,30	0,34	-0,21	0,23	0,00
Ba	0,82	0,75	0,83	0,13	-0,38	0,05	-0,12	0,29	-0,14	0,03	-0,09	-0,16
Be*	0,80	0,85	0,78	0,06	-0,05	0,06	-0,16	-0,06	-0,11	-0,08	0,01	-0,16
Ca	-0,24	-0,31	-0,11	0,65	-0,49	0,65	0,03	-0,03	-0,13	0,36	0,33	0,37
Cd	0,19	-0,01	0,22	0,21	-0,35	0,21	0,04	0,07	-0,11	0,25	0,04	0,27
Ce	0,76	0,58	0,74	-0,43	0,36	-0,43	-0,11	0,42	-0,23	0,17	0,04	0,15
Co	0,58	-0,04	0,74	-0,01	-0,69	-0,18	0,59	0,58	0,35	0,35	0,12	0,37
Cr	0,71	0,58	0,75	0,51	-0,45	0,48	0,03	-0,15	0,16	-0,30	-0,52	-0,24
Cu	0,83	0,42	0,86	-0,17	-0,51	-0,23	0,21	-0,14	0,10	0,13	0,46	0,12
Fe	0,82	0,78	0,83	0,41	-0,40	0,41	0,12	-0,27	0,21	-0,15	-0,03	-0,03
Hf*	0,31	0,53	0,30	0,06	0,44	0,08	-0,47	-0,38	-0,24	-0,27	-0,17	-0,39
K	0,93	0,89	0,94	0,02	0,12	0,02	-0,13	0,16	-0,04	-0,19	-0,24	-0,24
La	0,71	0,54	0,69	-0,34	0,28	-0,35	-0,18	0,38	-0,33	0,26	-0,11	0,23
Li	0,80	0,68	0,81	0,15	0,14	0,17	0,03	-0,28	0,09	-0,08	0,05	0,06
Mg	0,18	-0,05	0,41	0,82	-0,75	0,73	0,03	-0,03	-0,09	0,24	-0,22	0,18
Mn	0,54	-0,16	0,63	-0,21	-0,57	-0,33	0,52	0,66	0,18	0,51	0,29	0,55
Mo*	0,51	0,51	0,42	-0,18	-0,50	-0,22	0,12	0,32	0,03	0,07	0,06	0,01
Na	-0,81	-0,72	-0,79	0,45	-0,40	0,43	0,09	-0,50	0,08	0,06	-0,05	0,22
Nb	0,04	0,34	-0,04	-0,41	0,53	-0,37	-0,63	0,21	-0,75	0,36	0,14	0,02
Ni	0,84	0,25	0,92	0,05	-0,79	-0,06	0,34	0,51	0,11	0,26	-0,00	0,17
P	0,71	0,48	0,71	-0,04	-0,10	-0,04	0,32	-0,01	0,29	0,07	0,10	0,38
Pb	0,42	0,51	0,36	-0,07	-0,06	-0,03	-0,08	-0,26	-0,11	0,20	0,72	0,30
Rb	0,93	0,88	0,93	-0,14	0,23	-0,10	-0,21	0,27	-0,16	-0,12	-0,17	-0,20
Sb*	0,27	0,34	0,20	-0,12	0,34	0,07	-0,18	-0,27	-0,05	-0,16	0,49	-0,07
Sc	0,87	0,85	0,89	0,35	-0,40	0,30	-0,12	-0,04	-0,07	-0,12	-0,18	-0,22
Sn	0,71	0,81	0,67	-0,23	0,42	-0,16	-0,26	-0,13	-0,12	-0,17	0,25	-0,23
Sr	-0,43	0,26	-0,43	0,53	-0,29	0,53	-0,29	-0,76	-0,35	0,19	-0,04	0,28
Th	0,58	0,60	0,57	-0,29	0,61	-0,26	-0,47	0,06	-0,46	0,02	-0,03	-0,03
Ti	-0,53	-0,60	-0,44	0,43	-0,28	0,39	-0,37	-0,03	-0,60	0,35	-0,32	0,11
V	0,85	0,70	0,88	0,37	-0,54	0,32	0,06	0,08	0,12	-0,19	-0,35	-0,21
Y	0,61	0,59	0,59	-0,12	-0,05	-0,16	-0,40	0,43	-0,59	0,47	0,34	0,16
Zn	0,50	0,37	0,58	0,43	-0,41	0,43	0,01	-0,36	-0,11	0,37	0,60	0,39
Zr	0,45	0,54	0,53	0,39	-0,18	0,28	-0,49	-0,34	-0,47	0,08	-0,29	-0,14

* variáveis em suplementar

Bem correlacionados com o 1º eixo factorial (F1) em todos os conjuntos de amostras estão os elementos: Al, As, Ba, Be, Ce, Cr, Fe, K, La, Li, Rb, Sc, Sn Th, V e Y em oposição ao Na. Os elementos Co, Cu e Zn não se apresentam bem correlacionados com o F1 no CVS, mas sim, nos outros dois conjuntos, Td e Flys. O contrário acontece com o Pb, Mo e Hf. Negativamente, encontram-se bem correlacionados com o 2º eixo factorial (F2) nos solos do CVS, os elementos Co, Cu, Mg, Mn, Ni, Mo e V.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

A percentagem de explicação dos 29 eixos pode ser observada no Quadro 7.1.1.4. Os 4 primeiros eixos têm nos três conjuntos, respectivamente 74,13%, 72,77% e 75,44% de explicação da variabilidade contida na matriz dos dados. O 1º eixo explica em cada um dos conjuntos de dados 46,48%, 35,46% e 49,08%, respectivamente.

Quadro 7.1.1.4. % Explicação: Td-todos os solos; CVS- solos do CVS e Flys- solos do Flysch

Comp	Td		CVS		Flys	
	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU
1	46,48	46,48	35,46	35,46	49,08	49,08
2	12,92	59,40	17,60	53,06	11,72	60,80
3	8,41	67,82	11,54	64,60	8,86	69,66
4	6,31	74,13	8,16	72,77	5,78	75,44
5	4,28	78,40	5,58	78,35	3,55	78,99
6	3,16	81,56	4,79	83,14	3,00	81,98
7	2,66	84,22	4,44	87,59	2,85	84,83
8	2,14	86,36	2,58	90,17	2,13	86,97
9	1,86	88,23	2,48	92,65	1,90	88,86
10	1,83	90,06	1,95	94,59	1,89	90,75
11	1,70	91,76	1,42	96,01	1,54	92,29
12	1,27	93,03	0,97	96,98	1,12	93,41
13	1,10	94,13	0,80	97,78	1,08	94,48
14	0,93	95,06	0,73	98,52	0,94	95,42
15	0,83	95,88	0,32	98,84	0,77	96,19
16	0,77	96,65	0,32	99,16	0,69	96,89
17	0,60	97,26	0,28	99,44	0,60	97,49
18	0,48	97,74	0,16	99,59	0,45	97,94
19	0,45	98,19	0,14	99,73	0,38	98,32
20	0,38	98,57	0,10	99,83	0,32	98,63
21	0,28	98,85	0,06	99,90	0,26	98,90
22	0,25	99,10	0,05	99,95	0,25	99,15
23	0,23	99,32	0,03	99,97	0,23	99,38
24	0,20	99,52	0,02	99,99	0,17	99,55
25	0,16	99,68	0,01	99,99	0,13	99,68
26	0,11	99,79	0,01	100,00	0,11	99,80
27	0,10	99,88	0,00	100,00	0,09	99,88
28	0,07	99,95	0,00	100,00	0,06	99,95
29	0,05	100,00	0,00	100,01	0,05	100,00

Apesar de perto de 50% da viariabilidade dos dados não terem sido explicados pelos dois primeiros eixos, a observação das correlações, e a sua posição nos planos factoriais e nos círculos unitários mostrou que, para os restantes eixos a informação não era aparentemente relevante. Assim optou-se por analisar apenas os resultados obtidos por estes dois eixos.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

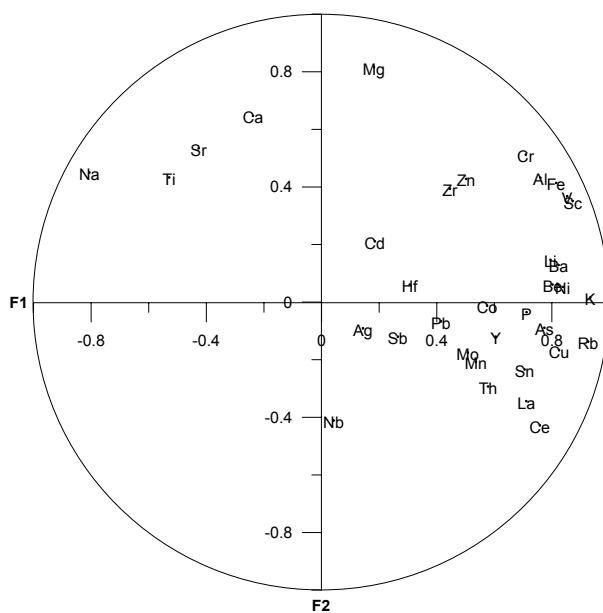


Fig.7.1.1.1 -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis de todos os solos (59,40% em explicação do plano)

Observam-se bem correlacionadas com o plano as variáveis Na e Ti em oposição a Cr, Al, Fe, V e Sc. Bem correlacionados com o eixo 1 são as variáveis de todos os solos: As, Ce, Co, Cu, La, Mn, Pb, P, Sn, Th e Y (Figura 7.1.1.1).

As correlações mais importantes nos conjuntos CVS e Flysch correspondem ao 1º plano factorial, representado na Figura 7.1.1.2.

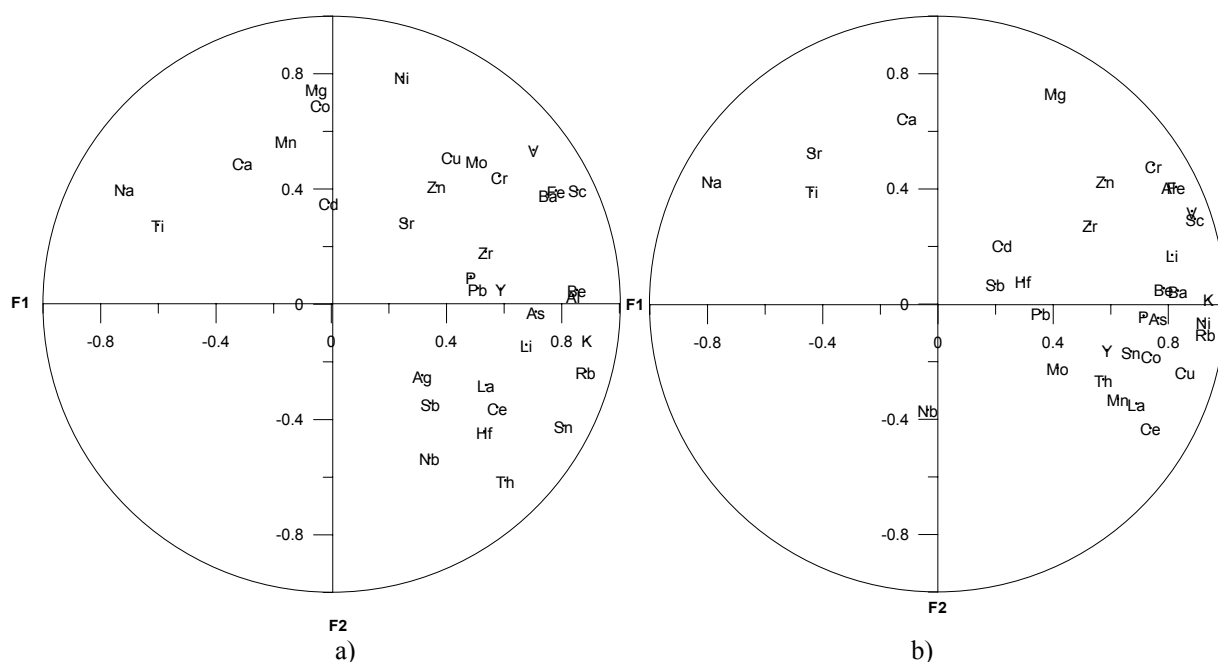


Fig.7.1.1.2 -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) nas amostras do CVS (53,06% explicação do plano) e b) nas amostras das litologias representadas pelo Flysch (60,8% de explicação do plano)

No capítulo anterior observou-se que os solos desenvolvidos no CVS apresentavam concentrações muito mais elevadas em todos os elementos mas, a relação entre os elementos pode não ser muito diferente da que se verifica nos solos do Flysch. São essas diferenças que vamos no entanto tentar distinguir. A projecção da correlação entre elementos dos solos do Flysch mostra o Na em oposição a Cr, Al, Fe, V e Sc relativamente a F1. O que esta projecção parece reflectir é que a maior parte dos elementos se correlaciona com o F1 em b) com excepção do Ca. Em a), ou seja, o círculo das correlações entre elementos do CVS observa-se: o Ba, Fe e Sc bem correlacionados entre si e com F1 em oposição a Na e Ti; Cu, Cr, Mo e Zn em oposição a Sn e Th bem correlacionados com o plano.

No sentido de definir novas variáveis com mais informação foi feito o cálculo da Análise Factorial de Correspondências (AFC).

7.1.2. Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)

Foi feito o cálculo da Análise Factorial de Correspondências (AFC) (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto de elementos referidos na alínea 7.1.1 (agora todos activos) acrescidos da variável litologia correspondente ao CVS e ao Flysch, na qual se designou a CVS com 1 e Flysch com 0. Os valores das concentrações foram divididos em sete classes, excepto para os elementos com menor variabilidade (Ag, Be, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn) de aproximadamente a mesma frequência em cada classe.

Para os três conjuntos de amostras: Td, CVS e Flys, as classes são designadas por números consoante a classe a que correspondem e, os teores são mais baixos em 1 e, mais altos em 7. O símbolo do elemento químico precede a classe. Assim temos: Ag1, Ag2, Al1, Al2, Al3, Al4, Al5, Al6, Al7, As1, As2, As3, As4, As5, As6, As7, Ba1, Ba2, Ba3, Ba4, Ba5, Ba6, Ba7, Be1, Be2, Ca1, Ca2, Ca3, Ca4, Ca5, Ca6, Ca7, Cd1, Cd2, Cd3, Ce1, Ce2, Ce3, Ce4, Ce5, Ce6, Ce7, Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Co7, Cr1, Cr2, Cr3, Cr4, Cr5, Cr6, Cr7, Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, Cu7, Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, Fe5, Fe6, Fe7, Hf1, Hf2, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, La1, La2, La3, La4, La5, La6, La7, Li1, Li2, Li3, Li4, Li5, Li6, Li7, Mg1, Mg2, Mg3, Mg4, Mg5, Mg6, Mg7, Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5, Mn6, Mn7, Mo1, Mo2, Na1, Na2, Na3, Na4, Na5, Na6, Na7, Nb1, Nb2, Ni1, Ni2, Ni3, Ni4, Ni5,

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Ni6, Ni7, P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, Pb1, Pb2, Pb3, Pb4, Pb5, Pb6, Pb7, Rb1, Rb2, Rb3, Rb4, Rb5, Rb6, Rb7, Sb1, Sb2, Sc1, Sc2, Sc3, Sc4, Sc5, Sc6, Sc7, Sn1, Sn2, Sn3, Sr1, Sr2, Sr3, Sr4, Sr5, Sr6, Sr7, Th1, Th2, Th3, Th4, Th5, Th6, Th7, Ti1, Ti2, Ti3, Ti4, Ti5, Ti6, Ti7, V1, V2, V3, V4, V5, V6, V7, Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, Y6, Y7, Zn1, Zn2, Zn3, Zn4, Zn5, Zn6, Zn7, Zr1, Zr2, Zr3, Zr4, Zr5, Zr6, Zr7, Flys, CVS. As 2 últimas variáveis são qualitativas, e só se aplicam obviamente ao conjunto de todos os solos (Td).

Visto que o número de variáveis é muito grande serão aqui apresentados os resultados obtidos e os quadros com as coordenadas nos eixos. As contribuições absolutas e as contribuições relativas não serão aqui apresentados.

O Quadro 7.1.2.1. mostra as percentagens de explicação em 9 eixos factoriais nos conjuntos de todos os solos, nos solos do CVS e nos solos do Flysch.

Quadro 7.1.2.1. – Representação da percentagem de explicação para os eixos

	Td		CVS		Flys	
Comp	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU
1	37,48	37,48	22,37	22,37	37,10	37,10
2	16,11	53,59	12,33	34,69	16,46	53,57
3	6,60	60,18	7,73	42,42	7,19	60,75
4	3,07	63,25	6,31	48,73	3,48	64,24
5	2,50	65,75	6,11	54,84	2,47	66,71
6	2,23	67,97	5,36	60,20	2,04	68,75
7	1,85	69,82	4,36	64,55	1,83	70,57
8	1,67	71,49	4,17	68,72	1,74	72,31
9	1,51	73,01	3,99	72,71	1,57	73,89

Td-todos os solos; CVS -solos do CVS; Flys-solos do Flysch

A Figura 7.1.2.1 representa o primeiro plano factorial das variáveis do conjunto de todos os solos. A repartição em dois gráficos destina-se a obter uma melhor leitura dos mesmos.

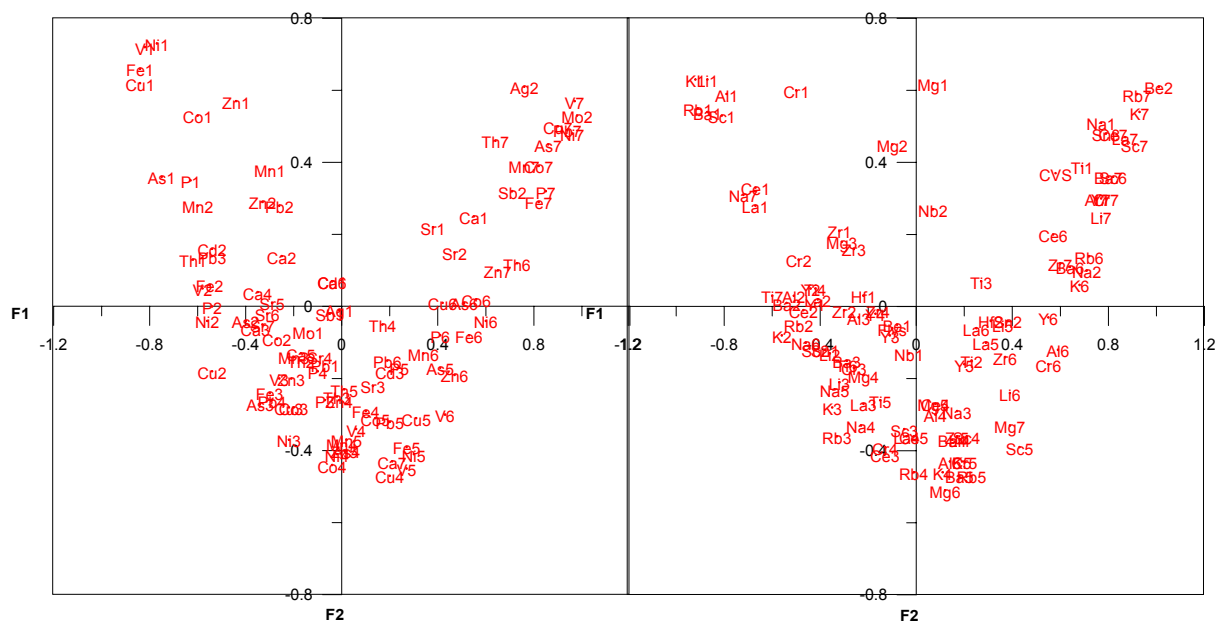


Fig 7.1.2.1. – Representação do 1º Plano Factorial das as classes das variáveis a) e b) para o conjunto de todos os solos colhidos na 1ª Campanha

Os gráficos da Figura 7.1.2.2 representam o primeiro plano factorial das variáveis correspondentes às amostras de solos do CVS.

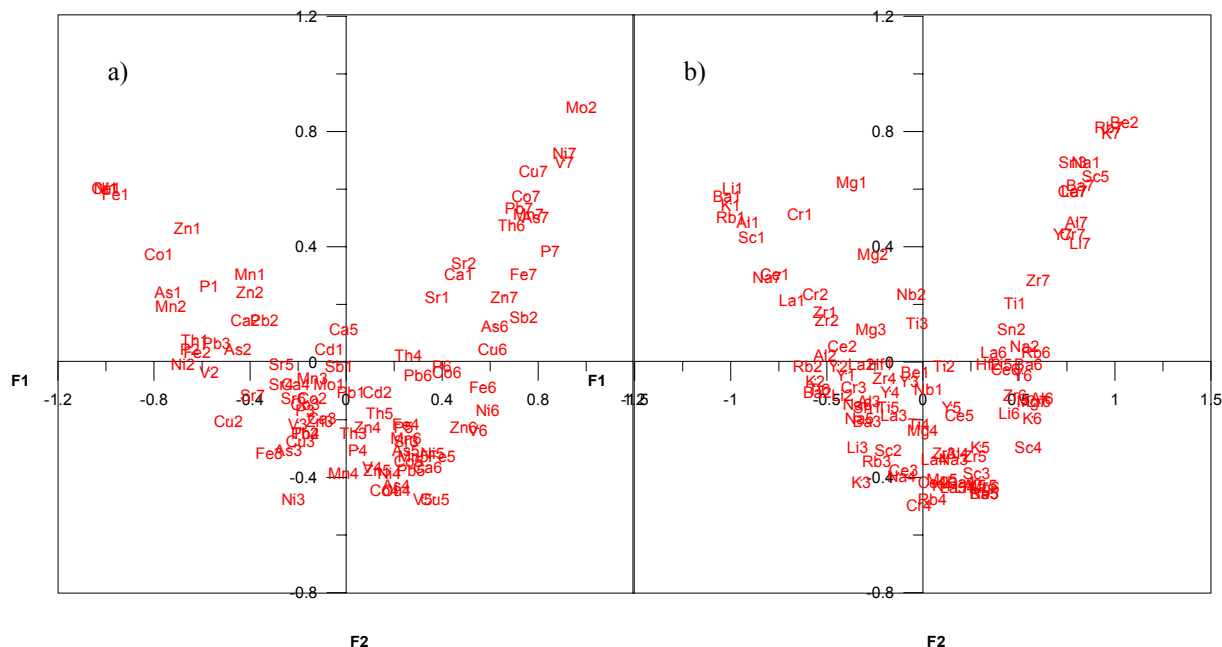


Fig. 7.1.2.2. – Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) e b) das amostras que representam o CVS

Os gráficos da Figura 7.1.2.3 representam o primeiro plano factorial das variáveis correspondentes às amostras de solos do Flysch.

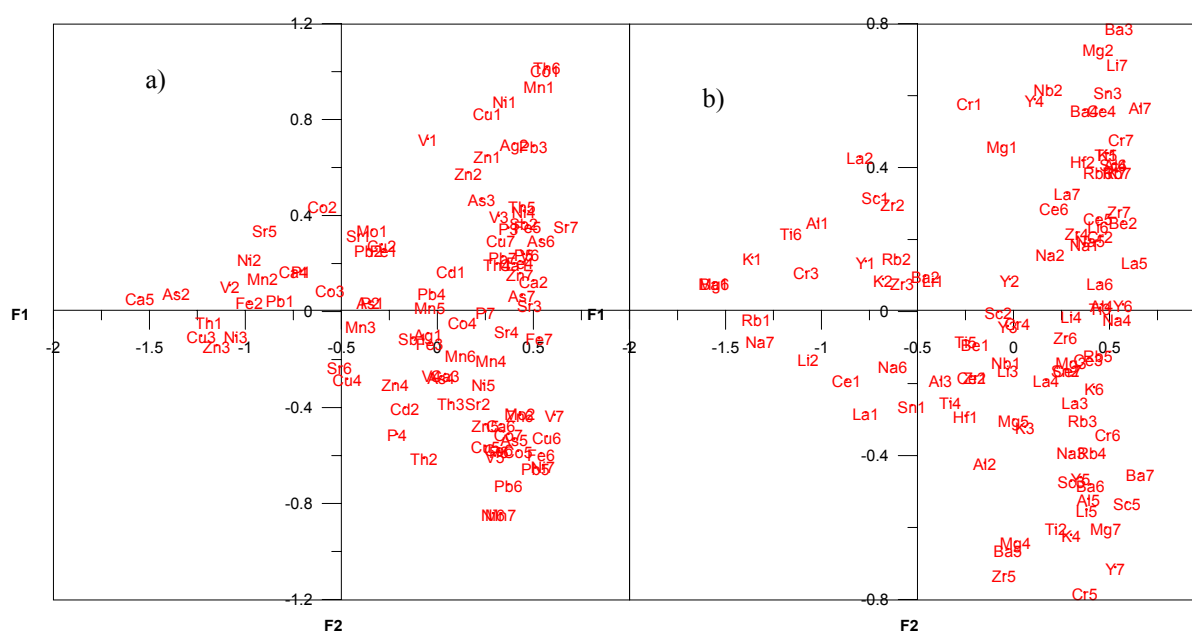


Fig. 7.1.2.3. – Representação do 1º Plano Factorial das variáveis a) e b) das amostras que representam o Flysch

As núvens de pontos obtidas pela projecção dos planos factoriais dos três conjuntos já referidos, mostra que, o conjunto de todos os solos é semelhante à configuração da núvem dos solos do Flysch.

Numa tentativa de obter grupos de amostras bem definidos, do resultado destes factores resumidos pela AFC, fez-se uma Classificação Ascendente Hierárquica (CAH) (PEREIRA & SOUSA, 1991) para os 2 primeiros eixos factoriais, para os três conjuntos de solos, no sentido de construir tipologias. A classificação foi feita em (Modo Q) porque se pretendia classificar as amostras. Definiu-se uma distância euclidiana e, uma distância de corte (cujo critério de escolha foi referido no capítulo 4). A Figura 7.1.2.4 representa os cinco grupos obtidos para uma distância de corte de 0,60 para o conjunto de todos os solos.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

COEFICIENTE DE CORTE= 0,60

NUMERO DE GRUPOS DO CONJUNTO TOTAL= 3

Grupo Individuos

A	A-1 A-2 A-3 A-7 A-8 A-9 A-11 A-12 A-13 A-14 A-16 A-17 A-18 A-19 A-21 A-22 A-25 A-26 A-27 A-28 A-29 A-30 A-32 A-36 A-37 A-38 A-39 A-40 A-41 A-42 A-43 A-44 A-45 A-46 A-47 A-48 A-49 A-50 A-51 A-52 A-55 A-56 A-57 A-60 A-62 A-63 A-64 A-65 A-69 A-70 A-71 A-72 A-75 A-76 A-77 A-78 A-82 A-83 A-84 A-86 A-94 A-95 A-100 A-106 A-107 A-108 A-109 A-112 A-113 A-114 A-115 A-117 A-118 A-119 A-121 A-122 A-123 A-124 A-126 A-127 A-128 A-129 A-130 A-131 A-132 A-134 A-135 A-136 A-137 A-138 A-139 A-141 A-142 A-144 A-145 A-146 A-147 A-148 A-149 A-150 A-151 A-152 A-153 A-154 A-156 A-157 A-158 A-161 A-162 A-164 A-165 A-166 A-167 A-172 A-173 A-182 A-184 A-187
B	A-4 A-6 A-10 A-15 A-58 A-59 A-61 A-66 A-67 A-68 A-73 A-74 A-79 A-81 A-85 A-87 A-88 A-90 A-91 A-92 A-93 A-116 A-160 A-183
C	A-20 A-23 A-24 A-31 A-33 A-34 A-35 A-53 A-54 A-80 A-96 A-97 A-98 A-99 A-101 A-102 A-103 A-104 A-105 A-110 A-111 A-120 A-125 A-133 A-140 A-143 A-155 A-159 A-163 A-168 A-169 A-170 A-171 A-174 A-175 A-176 A-177 A-178 A-179 A-180 A-181 A-185 A-186

Fig. 7.1.2.4. Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para o conjunto das amostras. Grupos A e C a negrito foram relacionados com o Flysch e com o CVS respectivamente

Distinguiram-se então, dois grupos de amostras relacionados com as litologias do CVS (C) e do Flysch (A). O grupo B é também constituído por amostras do Flysch. Para cada um dos tipos de solos procurou-se definir de grupos com características que pudessem ser associadas a outros eventos, como as mineralizações ou a actividade mineira antiga. São então aqui apresentados respectivamente, os grupos de amostras determinados para o CVS e para o Flysch [Figuras 7.1.2.5 a) e b)] respectivamente.

COEFICIENTE DE CORTE= 0,80

NUMERO DE GRUPOS DO CVS = 2

Grupo Individuos

A	A-22 A-25 A-135 A-139 A-151 A-174 A-178
B	A-26 A-33 A-34 A-95 A-96 A-99 A-101 A-102 A-168 A-169 A-170 A-171 A-173 A-175 A-176 A-179 A-180 A-181 A-185 A-186

a)

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

COEFICIENTE DE CORTE= 0,450

NUMERO DE GRUPOS DO FLYSCH= 3

Grupo Individuos

Group individuals																																																																																																
A	A-1	A-2	A-3	A-5	A-7	A-9	A-11	A-12	A-13	A-14	A-16	A-17	A-18	A-19	A-21	A-27	A-28	A-29	A-30	A-36	A-38	A-39	A-40	A-41	A-42	A-43	A-44	A-45	A-46	A-47	A-48	A-49	A-50	A-51	A-52	A-55	A-56	A-57	A-60	A-62	A-63	A-64	A-65	A-69	A-70	A-71	A-72	A-75	A-76	A-77	A-78	A-82	A-84	A-86	A-94	A-100	A-106	A-107	A-108	A-109	A-113	A-114	A-115	A-117	A-118	A-119	A-121	A-122	A-123	A-124	A-127	A-128	A-129	A-130	A-131	A-132	A-134	A-137	A-138	A-141	A-144	A-145	A-146	A-147	A-148	A-150	A-152	A-156	A-157	A-161	A-164	A-166	A-167	A-172	A-182	A-187
B	A-4	A-6	A-8	A-10	A-15	A-58	A-59	A-61	A-66	A-67	A-68	A-73	A-74	A-79	A-81	A-85	A-87	A-88	A-89	A-90	A-91	A-92	A-93	A-116	A-153	A-160	A-183																																																																					
C	A-20	A-23	A-24	A-31	A-32	A-35	A-37	A-53	A-54	A-80	A-83	A-97	A-98	A-103	A-104	A-105	A-110	A-111	A-112	A-120	A-125	A-126	A-133	A-136	A-140	A-142	A-143	A-149	A-154	A-155	A-158	A-159	A-162	A-163	A-165	A-177	A-184																																																											

b)

Fig. 7.1.2.5. Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para as amostras do CVS a negrito em a) e do Flysch a negrito b).

Foram definidos para a distância de corte de 0,80 dois grupos de amostras do CVS e, para a distância de corte 0,45, três grupos de amostras do Flysch. No CVS as classes de teores mais elevados estão associadas ao grupo B. Este grupo está associado às amostras que se encontram na envolvente das mineralizações antigas de Courela das Ferrarias (ocorrência de Mn), Herdade do Castelo (ocorrência de Mn), Cerro do Algaré (ocorrência de pirite e cobre), Cerro das Guaritas (ocorrência de Mn) e ainda, um pouco a norte, associadas às formações de Xistos Negros das Neves, Vulcanitos Ácidos e aos Quartzitos de Lançadoiras. Para o conjunto dos solos do Flysch, o grupo C, corresponde às amostras que se encontram por exemplo nas proximidades do CVS, das formações dos xistos negros (CVS) e nas proximidades das explorações abandonadas, nomeadamente, o Cerro da Cachaçada.

Assim, os resultados obtidos para todos os solos parecem os mais adequados devido essencialmente ao número de amostras de solos analisados em cada litologia. A separação de litologias seria mais importante se o número de amostras de solo por m² fosse superior pois determinadas características, que assim dificilmente são identificáveis, poderiam ser encontradas.

Para não tornar este estudo demasiado extenso e, assim, desviar o trabalho dos objectivos principais, foi decidido não dar continuidade ao tratamento estatístico separado do conjunto de dados referentes aos solos da 1ª Campanha.

Assim, será analisado em seguida o conjunto dos solos da 2ª Campanha, ao qual se fará um tratamento, tanto quanto possível aprofundado, para definição do comportamento de grupos de elementos que possam ser distinguidos.

7.2 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS DOS SOLOS COLHIDOS NA 2ª CAMPANHA

Na Figura 7.2 está representada a localização das amostras de solos colhidas na 2ª Campanha, no sentido de conhecer o comportamento dos elementos nestas analisados.

- O Na apresenta uma distribuição com melhor ajuste a distribuições normais.
- Hf, Mo, Sb, Sn, Th, Y, apresentam distribuições que se ajustam melhor a distribuições lognormais.
- Be, Cd, Nb, Sc ajustam-se melhor a distribuições normais, embora apresentem baixa variabilidade ou número elevado de indivíduos abaixo do limite de detecção. Segundo os mesmos autores referidos aquando da análise dos solos anteriormente colhidos, os elementos escassos ajustam-se melhor a distribuições lognormais.
- Pelo facto de terem muitos valores abaixo do limite de detecção os elementos Au, Bi, U, W e Ta não são considerados em nenhuma destas distribuições.

No sentido de facilitar o tratamento estatístico e, à semelhança do que foi feito para os solos da 1ª Campanha, foi decidido que os dados fossem logaritmizados.

Os elementos Au, Ta e U não entrarão em tratamentos estatísticos multivariados neste capítulo por não terem praticamente valores acima do limite de detecção. O Bi e W são incluídos por terem alguns valores mais elevados, apesar de terem muitos valores abaixo do limite de detecção.

7.2.1. Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)

Para analisar as relações entre as 38 variáveis (Ag*, Al, As, Ba, Be*, Bi*, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf*, K, La, Li, Mg, Mn, Mo*, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Th, Ti, V, W*, Y, Zn, Zr e pH) executou-se uma ACP. As variáveis que estão assinaladas com asterisco foram colocadas em suplementar no cálculo factorial, optou-se para que estas variáveis fossem projectadas no círculo de correlações após o cálculo factorial das restantes variáveis, por terem muitos valores abaixo do limite de detecção e poderem assim influenciar muito o posicionamento de todas as variáveis. O cálculo foi feito para os 218 solos colhidos na 2ª Campanha (Quadro 7.2.1.1).

As correlações superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 podem ser observadas no Quadro 7.2.1.1. As correlações significantes podem ser observadas a vermelho na matriz de correlação do ANEXO 12.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.2.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a -0,5 dos solos da 2ª Campanha para o conjunto dos 218 solos

Cu/Pb	0,66	Zn/Rb	0,51	Mn/Li	0,58	Sr/Ti	0,53	La/K	0,74	K/Sc	0,88
Cu/Zn	0,84	Zn/Ag	0,66	Mn/Rb	0,60	Sr/Na	0,70	La/Y	0,67	K/Ce	0,69
Cu/Co	0,55	Zn/Cd	0,59	Fe/As	0,69	Sr/K	-0,50	La/Sc	0,66	K/Li	0,70
Cu/Mn	0,59	Ni/Co	0,70	Fe/V	0,84	Sr/Ce	-0,50	La/Ce	0,96	K/Rb	0,90
Cu/As	0,68	Ni/Mn	0,56	Fe/P	0,66	Sr/Rb	-0,50	La/Li	0,58	Zr/Hf	0,71
Cu/Sb	0,64	Ni/Fe	0,56	Fe/La	0,57	Sb/Sn	0,68	La/Rb	0,83	Sn/Ag	0,69
Cu/P	0,55	Ni/V	0,66	Fe/Cr	0,64	Sb/Ag	0,77	Cr/Ba	0,59	Sn/Cd	0,59
Cu/Sn	0,87	Ni/P	0,56	Fe/Ba	0,63	Sb/Cd	0,69	Cr/Al	0,72	Sn/Bi	0,51
Cu/Rb	0,51	Ni/Cr	0,55	Fe/Al	0,71	Sb/Bi	0,62	Cr/K	0,62	Y/Nb	0,60
Cu/Ag	0,59	Ni/Ba	0,60	Fe/K	0,79	V/P	0,68	Cr/Sc	0,68	Y/Ce	0,63
Cu/Cd	0,54	Ni/Al	0,56	Fe/Sc	0,82	V/La	0,56	Mg/Al	0,60	Y/Rb	0,74
Pb/Zn	0,64	Ni/K	0,59	Fe/Ce	0,51	V/Cr	0,81	Mg/Sc	0,50	Sc/Ce	0,59
Pb/Co	0,51	Ni/Sc	0,68	Fe/Li	0,53	V/Ba	0,77	Ba/Al	0,70	Sc/Li	0,75
Pb/As	0,64	Ni/Li	0,62	Fe/Rb	0,70	V/Al	0,79	Ba/Na	-0,5	Sc/Rb	0,81
Pb/Sb	0,59	Ni/Rb	0,58	As/Sb	0,65	V/Na	-0,50	Ba/K	0,81	Ce/Li	0,52
Pb/Ti	-0,50	Co/Mn	0,84	As/V	0,57	V/K	0,84	Ba/Sc	0,76	Ce/Rb	0,80
Pb/Na	-0,60	Co/Fe	0,59	As/P	0,65	V/Sc	0,88	Ba/Ce	0,53	Li/Rb	0,62
Pb/Sn	0,65	Co/As	0,58	As/La	0,58	V/Li	0,62	Ba/Li	0,58	Ag/Cd	0,69
Pb/Y	0,50	Co/V	0,57	As/Ti	-0,60	V/Rb	0,71	Ba/Rb	0,73	Ag/Bi	0,77
Pb/Rb	0,55	Co/P	0,67	As/Na	-0,70	Ca/P	0,61	Ti/Na	0,66	Cd/Bi	0,62
Pb/Ag	0,56	Co/La	0,55	As/K	0,66	P/La	0,63	Ti/Nb	0,58		
Pb/Cd	0,59	Co/Ba	0,56	As/Sn	0,64	P/Ba	0,65	Ti/Rb	-0,50		
Pb/Mo	0,56	Co/Na	-0,60	As/Sc	0,61	P/Ti	-0,50	Ti/Mo	-0,50		
Zn/Co	0,61	Co/K	0,63	As/Ce	0,53	P/Al	0,55	Al/K	0,77		
Zn/Mn	0,56	Co/Y	0,56	As/Rb	0,71	P/Na	-0,60	Al/Sc	0,86		
Zn/Fe	0,59	Co/Sc	0,65	As/Ag	0,58	P/K	0,77	Al/Li	0,74		
Zn/As	0,66	Co/Ce	0,52	As/Cd	0,54	P/Y	0,54	Al/Rb	0,63		
Zn/Sb	0,63	Co/Li	0,62	As/Mo	0,53	P/Sc	0,71	Na/K	-0,70		
Zn/Ca	0,53	Co/Rb	0,67	Th/La	0,69	P/Ce	0,53	Na/Y	-0,60		
Zn/P	0,59	Mn/P	0,64	Th/Na	-0,60	P/Li	0,59	Na/Sc	-0,50		
Zn/K	0,50	Mn/La	0,53	Th/K	0,53	P/Rb	0,77	Na/Ce	-0,70		
Zn/Sn	0,78	Mn/K	0,53	Th/Y	0,52	La/Ba	0,58	Na/Rb	-0,80		
Zn/Y	0,50	Mn/Y	0,56	Th/Ce	0,74	La/Ti	-0,50	Na/Mo	-0,60		
Zn/Sc	0,54	Mn/Sc	0,54	Th/Rb	0,64	La/Na	-0,70	K/Y	0,60		

No Quadro 7.2.1.1 estão representados as correlações mais elevadas (superiores em módulo a 0,5). À semelhança do que foi feito para as amostras colhidas na 1ª Campanha as amostras foram separadas segundo os dois grupos litológicos principais, pelas razões já referidas.

O Quadro 7.2.1.2 apresenta os coeficientes de correlação superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 entre os pares de elementos das amostras do CVS e do Flysch. As correlações significantes para as amostras do CVS e para as amostras do Flysch e podem ser observadas na matriz de correlação a vermelho nos ANEXOS 13 e 14.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.2.1.2. -Coeficientes de correlação entre pares de elementos de amostras do CVS (CVS) e Flysch (Flys)

	CVS	Flys		CVS	Flys		CVS	Flys		CVS	Flys
Cu/Pb		0,69	Ni/Co	0,66	0,75	Fe/Cr	0,64	0,66	V/Mg		0,54
Cu/Zn	0,89	0,84	Ni/Mn	0,55	0,61	Fe/Mg		0,51	V/Ba	0,72	0,79
Cu/Co		0,56	Ni/Fe	0,65	0,58	Fe/Ba	0,56	0,64	V/Al	0,58	0,86
Cu/Mn		0,65	Ni/Th		0,51	Fe/Al	0,69	0,72	V/Na		-0,58
Cu/Ni	0,61		Ni/As	0,54		Fe/Na		-0,60	V/K	0,68	0,89
Cu/Fe	0,64		Ni/V	0,74	0,66	Fe/K	0,66	0,81	V/Sc	0,84	0,89
Cu/As	0,74	0,63	Ni/P	0,72	0,58	Fe/Sn	0,57		V/Ce		0,57
Cu/Sb	0,80	0,57	Ni/La		0,65	Fe/Sc	0,85	0,81	V/Li		0,69
Cu/Ca	0,56		Ni/Cr	0,58	0,52	Fe/Ce		0,57	V/Rb	0,62	0,76
Cu/P	0,52	0,55	Ni/Ba	0,68	0,64	Fe/Li		0,55	V/Mo	0,67	
Cu/Na		-0,53	Ni/Al	0,51	0,59	Fe/Rb		0,74	Ca/P		0,66
Cu/Sn	0,87	0,86	Ni/Na		-0,67	As/Sb	0,82	0,58	Ca/Rb		0,50
Cu/Sc	0,56		Ni/K	0,54	-0,69	As/V	0,53	0,59	Ca/Mg	0,63	
Cu/Ag	0,72	0,53	Ni/Y		0,58	As/Ca		0,50	P/La		0,66
Cu/Cd	0,75		Ni/Sc	0,76	0,71	As/P		0,69	P/Ba	0,53	0,65
Pb/Zn	0,55	0,67	Ni/Ce		0,63	As/La		0,59	P/Ti		-0,51
Pb/Co		0,59	Ni/Li	0,65	0,64	As/Ti		0,58	P/Al		0,60
Pb/Mn		0,58	Ni/Rb	0,54	0,72	As/Na		-0,70	P/Na		-0,67
Pb/As	0,65	0,61	Ni/Mo	0,58		As/K	0,54	0,67	P/K	0,61	0,79
Pb/Sb	0,61	0,56	Co/Mn	0,83	0,84	As/Sn	0,75	0,57	P/Y		0,55
Pb/P		0,53	Co/Fe		0,64	As/Sc	0,53	0,63	P/Sc	0,57	0,73
Pb/Na		-0,66	Co/As		0,62	As/Ce		0,54	P/Ce		0,56
Pb/Sn	0,48	0,66	Co/V		0,65	As/Rb	0,61	0,71	P/Li		0,61
Pb/Y		0,55	Co/P	0,54	0,71	As/Ag	0,83		P/Rb	0,56	0,79
Pb/Rb		0,56	Co/La		0,58	As/Cd	0,76		La/Ba		0,62
Pb/Ag	0,75		Co/Na		-0,70	As/Bi	0,52		La/Al		0,57
Pb/Cd	0,66	0,56	Co/K		0,74	As/Mo	0,53	0,51	La/Ti	-0,50	
Pb/Mo		0,57	Co/Y		0,65	Th/Sr	-0,56		La/Na	-0,71	-0,72
Zn/Co		0,68	Co/Sc		0,73	Th/La	0,84	0,65	La/K	0,66	0,74
Zn/Mn		0,67	Co/Ce		0,61	Th/Mg	-0,51		La/Y		0,68
Zn/Ni	0,53		Co/Li		0,67	Th/Ti	-0,52		La/Sc		0,72
Zn/Fe	0,64	0,60	Co/Rb		0,79	Th/Na	-0,67	-0,5	La/Ce	0,97	0,96
Zn/As	0,74	0,62	Co/Zr	0,61		Th/K	0,53	0,50	La/Li		0,67
Zn/Sb	0,76	0,55	Co/Hf	0,60		Th/Y		0,54	La/Rb	0,79	0,82
Zn/Ca	0,59	0,56	Mn/Fe		0,51	Th/Ce	0,86	0,70	Cr/Ba		0,61
Zn/P		0,65	Mn/As		0,55	Th/Rb	0,63	0,60	Cr/Al	0,57	0,77
Zn/K		0,57	Mn/V		0,51	Sr/La	-0,62		Cr/K	0,68	0,67
Zn/Mg	0,53		Mn/Ca		0,56	Sr/Mg	0,50		Cr/Sc	0,68	0,71
Zn/Sn	0,82	0,77	Mn/P		0,69	Sr/Ti	0,58		Cr/Li		0,50
Zn/Y		0,53	Mn/La		0,61	Sr/Na	0,77	0,65	Cr/Rb	0,57	0,55
Zn/Sc		0,58	Mn/Ba		0,56	Sr/Ce	-0,69		Cr/Mo	0,67	
Zn/Rb		0,58	Mn/Na		-0,65	Sb/Sn	0,81	0,61	Ti/Rb	-0,58	-0,50
Zn/Ag	0,80	0,55	Mn/K		0,65	Sb/pH	-0,55		Al/K	0,65	0,83
Zn/Cd	0,77		Mn/Y		0,61	Sb/Ag	0,88	0,71	Al/Sc	0,83	0,88
Zn/Bi	0,51		Mn/Sc		0,64	Sb/Cd	0,86	0,61	Al/Ce		0,52
Fe/Sb	0,60		Mn/Ce		0,57	Sb/Bi	0,69	0,59	Al/Li	0,66	0,76
Fe/V	0,77	0,87	Mn/Li		0,62	V/P	0,59	0,72	Al/Rb	0,52	0,70

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.2.1.2. -Continuação

	CVS	Flys		CVS	Flys		CVS	Flys		CVS	Flys
Fe/P	0,56	0,68	Mn/Rb		0,72	V/La		0,63	Na/K		-0,70
Fe/La		0,62	Fe/As	0,73	0,69	V/Cr	0,88	0,80	Na/Y		-0,69
Y/Rb		0,77	pH/Cd	-0,60		K/Ce	0,52	0,70	Mg/Li	0,60	
Sn/Cd	0,83		pH/Bi	-0,60		K/Li		0,76	Ba/Al	0,71	0,72
Sn/Bi	0,59		Ag/Cd	0,94	0,55	K/Rb	0,94	0,90	Ba/Na		-0,61
Sn/pH	-0,60		Ag/Bi	0,69	0,86	K/Mo	0,62		Ba/K	0,67	0,82
Sc/Ce		0,67	Cd/Bi	0,76	0,56	Zr/Hf	0,89	0,65	Ba/Y		0,50
Sc/Li	0,60	0,78	Na/Sc		-0,64	Sn/Ag	0,80	0,63	Ba/Sc	0,73	0,76
Sc/Rb	0,62	0,86	Na/Ce	-0,70	-0,69	Y/Sc		0,65	Ba/Ce		0,58
Ce/Li		0,62	Na/Rb	-0,60	-0,85	Y/Ce		0,66	Ba/Li		0,60
Ce/Rb	0,66	0,79	Na/Mo	-0,60	-0,65	Y/Li		0,51	Ba/Rb	0,52	0,76
Li/Rb		0,70	K/Y		0,62	Mg/Al	0,62	0,61	Ba/Mo	0,59	
Rb/Mo	0,66		K/Nb		0,92	Mg/Sc		0,54			
pH/Ag	-0,51		K/Sc	0,70		Mg/Ce	-0,58				
Ti/Ce	-0,50		Ti/Nb		0,64	Ti/Na	0,78	0,61			

De notar que o par Cu/Sn tem correlação elevada nos três conjuntos de solos. O par Ag/Bi é mais elevado nos solos do Flysch do que nos outro dois conjuntos que representam as formações do CVS e o conjunto de todos os solos. Algumas correlações negativas com o pH também são significativas, como por exemplo: Sn/pH; pH/Ag; pH/Cd; pH/Bi; Sb/pH e, representam informação possivelmente referente à mobilidade dos elementos, já referida no estudo individualizado de alguns elementos do capítulo 6.

Foi feito o cálculo da ACP (PEREIRA & SOUSA, 1991; SWAN *et al.*, 1995) para os conjuntos de elementos referidos no início do capítulo e, são aqui apresentadas as coordenadas das variáveis nos quatro primeiros eixos factoriais para, todos os solos, os solos do CVS e os solos do Flysch (Quadro 7.2.1.3).

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.2.1.3. Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para Td-todos os solos; CVS- solos do CVS e Flys- solos do Flysch

	F1_Td	F1_CVS	F1_Flys	F2_Td	F2_CVS	F2_Flys	F3_Td	F3_CVS	F3_Flys	F4_Td	F4_CVS	F4_Flys
Ag*	0,33	0,56	0,23	0,52	0,02	0,58	-0,38	0,60	0,19	-0,15	0,36	0,22
Al	0,69	0,69	0,74	-0,60	-0,35	-0,53	-0,15	0,07	-0,04	-0,06	-0,55	0,24
As	0,79	0,80	0,78	0,31	0,15	0,31	-0,10	0,32	-0,14	0,10	0,24	0,00
Ba	0,76	0,73	0,76	-0,34	-0,22	-0,36	0,06	-0,21	-0,03	0,02	-0,21	0,00
Be*	0,38	0,23	0,40	0,07	-0,27	0,15	-0,13	0,17	-0,12	0,08	0,00	0,06
Bi*	0,18	0,24	0,16	0,46	-0,03	0,50	-0,30	0,61	0,07	-0,09	0,37	0,14
Ca	0,51	0,44	0,58	-0,01	-0,66	0,22	-0,41	0,01	-0,19	0,18	0,13	0,25
Cd*	0,39	0,48	0,36	0,47	-0,00	0,47	-0,26	0,69	0,20	-0,18	0,41	0,02
Ce	0,74	0,25	0,77	0,07	0,88	-0,11	0,52	-0,04	0,20	-0,25	-0,04	-0,44
Co	0,79	0,51	0,86	0,06	-0,16	0,08	-0,11	-0,42	0,05	0,07	0,63	0,05
Cr	0,52	0,63	0,56	-0,63	-0,03	-0,61	0,03	-0,27	-0,31	0,28	-0,44	0,11
Cu	0,65	0,74	0,61	0,49	-0,31	0,61	-0,46	0,35	0,16	-0,08	0,38	0,33
Fe	0,82	0,86	0,83	-0,21	-0,12	-0,14	-0,15	0,10	-0,19	0,14	-0,19	0,19
Hf*	-0,16	-0,11	-0,15	-0,27	0,09	-0,36	0,12	0,62	0,36	-0,50	-0,57	-0,11
K	0,91	0,80	0,93	-0,22	0,36	-0,24	0,11	-0,05	-0,04	-0,01	-0,38	0,05
La	0,80	0,43	0,82	0,03	0,79	-0,09	0,43	0,01	0,13	-0,19	-0,15	-0,36
Li	0,71	0,60	0,75	-0,39	-0,31	-0,32	-0,05	-0,28	0,16	-0,16	-0,12	0,07
Mg	0,31	0,37	0,37	-0,61	-0,75	-0,48	-0,52	0,07	0,13	-0,13	-0,22	0,63
Mn	0,70	0,30	0,78	0,18	-0,19	0,22	-0,10	-0,43	0,12	-0,01	0,62	0,04
Mo*	0,50	0,62	0,45	0,26	0,30	0,26	0,22	-0,15	-0,21	0,22	0,00	-0,31
Na	-0,74	-0,32	-0,82	-0,36	-0,83	-0,23	-0,42	0,22	0,09	-0,09	-0,16	0,34
Nb	-0,20	-0,33	-0,21	0,05	0,01	-0,06	-0,08	0,57	0,85	-0,8	0,10	0,06
Ni	0,71	0,83	0,78	-0,23	-0,14	-0,17	-0,04	-0,41	0,06	0,10	0,14	-0,15
P	0,84	0,77	0,85	0,01	0,00	0,08	-0,06	-0,30	-0,15	0,17	0,18	0,09
Pb	0,60	0,34	0,62	0,56	0,20	0,56	-0,09	0,46	0,09	-0,08	0,40	-0,01
Rb	0,93	0,79	0,95	0,01	0,52	-0,06	0,23	0,00	0,04	-0,08	-0,23	-0,15
Sb	0,43	0,64	0,36	0,55	-0,00	0,63	-0,32	0,55	0,16	-0,12	0,32	0,08
Sc	0,88	0,84	0,91	-0,36	-0,20	-0,29	-0,06	-0,14	-0,03	0,01	-0,35	0,12
Sn	0,54	0,68	0,48	0,55	-0,06	0,64	-0,41	0,61	0,31	-0,26	0,25	0,29
Sr	-0,50	-0,23	-0,51	-0,34	-0,76	-0,19	-0,45	0,20	0,16	-0,17	-0,35	0,45
Th	0,55	0,15	0,56	0,09	0,87	-0,09	0,49	0,19	0,35	-0,39	-0,22	-0,43
Ti	-0,52	-0,34	-0,51	-0,39	-0,64	-0,37	-0,32	0,13	0,55	-0,47	-0,15	0,33
V	0,80	0,76	0,83	-0,43	-0,03	-0,38	-0,04	-0,28	-0,21	0,20	-0,27	0,16
W*	-0,00	0,08	0,01	-0,16	0,01	-0,14	0,02	-0,24	0,03	-0,03	-0,14	0,01
Y	0,71	0,40	0,74	0,11	-0,01	0,07	0,11	0,22	0,32	-0,35	0,00	-0,18
Zn	0,69	0,71	0,71	0,27	-0,40	0,41	-0,59	0,41	0,15	-0,10	0,33	0,45
Zr	0,01	-0,06	0,09	-0,38	-0,04	-0,44	0,08	0,65	0,59	-0,68	-0,61	-0,14
pH	-0,10	-0,25	-0,07	-0,26	-0,28	-0,27	0,18	-0,72	0,18	-0,13	-0,03	-0,19

* variáveis em suplementar

Relativamente ao F1 para o conjunto de todos os solos, estão bem correlacionados os elementos: Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Li, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Sn, Th, V, Y, Zn, em oposição a Na, Sr e Ti.

Nos solos do CVS, estão mais bem correlacionados com o F1 os elementos: Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Ni, P, Rb, Sb, Sc, Th, Th, V, Y, Zn e em suplementar Ag, Mo, não tendo elementos em oposição.

Nos solos do Flysch, estão bem correlacionados com F1 os elementos: Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, K La, Li, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sc, Th, V, Y e Zn em oposição a Na, Sr, Ti.

Relativamente a F2 e, para o conjunto de todos os solos estão bem correlacionados os elementos Pb, Sb, Sn e o Cu, em suplementar o Ag e, em oposição a Al, Cr, Mg. Nos solos do CVS os elementos mais bem posicionados relativamente a F2 são: Ce, La, Rb, Th em oposição a Ca, Mg, Na, Sr e Ti. Nos solos do Flysch, são os elementos Cu, Pb, Sb, Sn que estão mais bem correlacionados, em suplementar Ag e Bi e, em oposição a Al e Cr.

Relativamente a F3 e, para o conjunto de todos os solos, está bem posicionado o elemento Ce em oposição ao Zn. Nos solos do CVS, estão bem correlacionados com F3 os elementos: Nb, Sb, Sn e Zr, em suplementar Ag, Bi, Cd, Hf e, em oposição ao pH. Para o conjunto dos solos do Flysch, encontram-se bem posicionados os elementos Nb, Ti e Zr não havendo elementos em oposição.

Relativamente a F4 e, para o conjunto de todos os solos, encontram-se apenas bem correlacionados e negativamente os elementos Nb e Zr. Nos solos do CVS, encontram-se bem correlacionados com F4 os elementos Co e Mn, em suplementar Hf e, em oposição ao Al e Zr. Nos solos do Flysch encontrou-se apenas um elemento bem correlacionado com F4, o Mg.

Resumindo, no F1 os elementos apresentam correlações mais elevadas e, para o maior número de elementos nos três conjuntos calculados. Os elementos Al, As, Ba, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Ni, P, Pb, Rb, Sc, V e Zn apresentam boa correlação nos três conjuntos. O grupo composto por Cu, Pb e Sn e, em suplementar Ag, Bi e Sb bem correlacionado com F2 nos solos do conjunto do Flysch e, o grupo composto por Pb e o Sn e em suplementar Ag e Sb bem correlacionados com o F2 no conjunto de todos os solos podem ser agrupamentos com interesse.

Apesar de mais de 40% dos dados não terem sido explicados pelos dois primeiros eixos, a observação dos restantes eixos, da posição das variáveis nos planos factoriais, não evidenciava um acréscimo significativo de informação, pelo que se optou por não os referir aqui.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

A percentagem de explicação em cada um dos 31 eixos necessários para explicar 100% dos valores podem ser observados no Quadro 7.2.1.4.

Quadro 7.2.1.4.-Representação da percentagem de explicação e percentagem de explicação acumulada para os eixos que explicam 100% dos três conjuntos de dados

	Td		CVS		FLYSCH	
Comp	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU
1	44,37	44,37	34,04	34,04	47,50	47,50
2	12,43	56,8	19,39	53,44	12,41	59,91
3	8,52	65,32	11,83	65,27	7,16	67,07
4	6,89	72,21	10,18	75,45	6,73	73,81
5	4,74	76,95	7,06	82,50	3,70	77,51
6	2,98	79,94	4,19	86,70	2,97	80,47
7	2,72	82,66	2,82	89,51	2,51	82,99
8	2,34	85,00	2,46	91,97	2,25	85,24
9	1,87	86,88	1,59	93,56	1,86	87,10
10	1,66	88,54	1,41	94,97	1,68	88,78
11	1,55	90,09	1,05	96,03	1,44	90,23
12	1,32	91,41	0,87	96,90	1,43	91,65
13	1,18	92,59	0,68	97,59	1,27	92,92
14	0,98	93,57	0,62	98,20	0,96	93,88
15	0,90	94,47	0,49	98,69	0,84	94,72
16	0,78	95,26	0,32	99,00	0,81	95,53
17	0,69	95,95	0,26	99,26	0,65	96,17
18	0,68	96,63	0,18	99,45	0,62	96,80
19	0,54	97,17	0,17	99,62	0,51	97,30
20	0,47	97,64	0,16	99,77	0,46	97,77
21	0,43	98,07	0,10	99,87	0,38	98,15
22	0,36	98,43	0,05	99,92	0,36	98,51
23	0,30	98,73	0,04	99,96	0,29	98,80
24	0,26	98,99	0,03	99,99	0,24	99,04
25	0,22	99,21	0,01	99,99	0,22	99,26
26	0,19	99,39	0,00	100	0,19	99,44
27	0,18	99,58	0,00	100	0,18	99,62
28	0,15	99,72	0,00	100	0,12	99,74
29	0,13	99,85	0,00	100,01	0,11	99,85
30	0,09	99,94	0,00	100,01	0,09	99,94
31	0,06	100,00	0,00	100,01	0,06	100,00

Os círculos de correlação de F1 e F2 das duas litologias são representados na Figura 7.2.1.1.

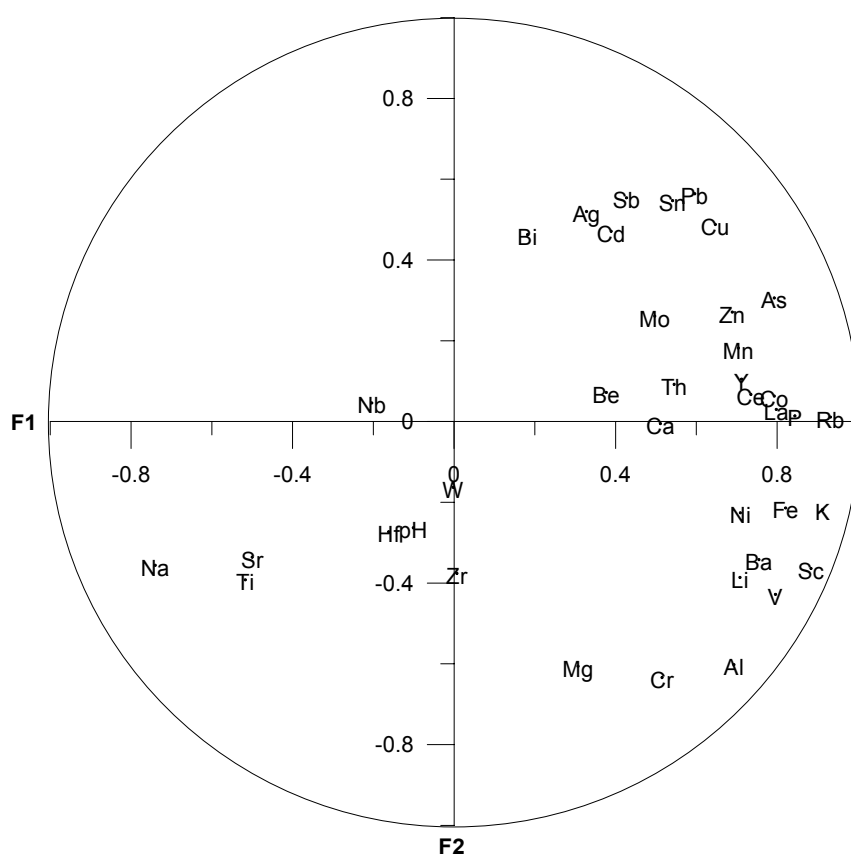


Fig. 7.2.1.2. -Representação do 1º Plano Factorial das variáveis nas amostras do conjunto total (56,80% de explicação do plano)

Os elementos Cd, Sb, Sn, Pb, Cu estão bem correlacionados com o plano factorial em oposição a Cr e Al, estando os elementos Zn, Mn, As, Y, Ce, Co, La, P e Rb mais bem correlacionados com o F1 e ainda bem correlacionados com este grupo mas no quadrante negativo de F2 encontram-se os elementos Ni, Fe, K, Ba, Li, V e Sc em oposição a Na, Sr e Ti.

No sentido de definir novos grupos e obter mais informação foi feita, à semelhança das amostras colhidas na 1ª Campanha, o cálculo da Análise Factorial de Correspondências (AFC).

7.2.2. Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC) e Análise Discriminante (AD)

Foi feito o cálculo da Análise Factorial de Correspondências (AFC) (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto de elementos referidos na alínea 7.2.1 (agora todos activos)

acrescidos da variável Litologia designada por CVS1 =0 e CVS2=1, representando as formações do CVS e, Fly1=0 e Fly2 =1 representando as formações do Flysch . Designou-se a presença com 1 e ausência com 0 nas duas classes de cada litologia. Os valores das concentrações foram divididos em sete classes, excepto para os elementos com menor variabilidade (Ag, Be, Cd, Hf, Mo, Nb, Sn) de aproximadamente a mesma frequência em cada classe.

Dada a natureza do cálculo na AFC as variáveis a calcular aumentam substancialmente e, são para os três conjuntos de amostras, todos os solos, solos do CVS e solos do Flysch, as várias classes designadas por números por cada elemento químico: Ag1, Ag2, Al1, Al2, Al3, Al4, Al5, Al6, Al7, As1, As2, As3, As4, As5, As6, Ba1, Ba2, Ba3, Ba4, Ba5, Ba6, Be1, Be2, Ca1, Ca2, Ca3, Ca4, Ca5, Ca6, Cd1, Cd2, Ce1, Ce2, Ce3, Ce4, Ce5, Ce6, Ce7, Co1, Co2, Co3, Co4, Co5, Co6, Cr1, Cr2, Cr3, Cr4, Cr5, Cu1, Cu2, Cu3, Cu4, Cu5, Cu6, Cu7, Fe1, Fe2, Fe3, Fe4, Hf1, Hf2, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7, La1, La2, La3, La4, La5, La6, La7, Li1, Li2, Li3, Li4, Li5, Li6, Li7, Mg1, Mg2, Mg3, Mg4, Mg5, Mg6, Mg7, Mn1, Mn2, Mn3, Mn4, Mn5, Mn6, Mn7, Mo1, Mo2, Na1, Na2, Na3, Na4, Na5, Na6, Na7, Nb1, Nb2, Ni1, Ni2, Ni3, Ni4, Ni5, Ni6, Ni7, P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, Pb1, Pb2, Pb3, Pb4, Pb5, Pb6, Pb7, Rb1, Rb2, Rb3, Rb4, Rb5, Rb6, Rb7, Sb1, Sb2, Sc1, Sc2, Sc3, Sc4, Sc5, Sc6, Sc7, Sn1, Sn2, Sn3, Sn4, Sr1, Sr2, Sr3, Sr4, Sr5, Sr6, Sr7, Th1, Th2, Th3, Th4, Th5, Ti1, Ti2, Ti3, Ti4, Ti5, Ti6, V1, V2, V3, V4, V5, W1, W2, Y1, Y2, Y3, Y4, Y5, Y6, Y7, Zn1, Zn2, Zn3, Zn4, Zn5, Zn6, Zr1, Zr2, Zr3, Zr4, Zr5, Zr6, Zr7, pH1, pH2, pH3, pH4, pH5, pH6, pH7, Fly1, Fly2, CVS1, CVS2. As 4 últimas variáveis são qualitativas, e só se aplicam obviamente, ao conjunto de todos os solos. Visto que o número de variáveis é muito grande serão aqui apresentados apenas os resultados obtidos.

Para o F1 os teores mais altos de Cu, Pb, Zn e Ag estão bem correlacionados em todos os conjuntos de dados e, encontram-se em oposição aos mais baixos de Cu. Nos solos do CVS, as classes de mais altos teores de Sn, estão bem correlacionadas com F1 em oposição às mais baixas. Nos solos do Flysch, são os teores intermédios de Sn que melhor se correlacionam com F1. As correlações de todos os outros elementos podem ser observadas nos gráficos representados pelos círculos de correlação (Figura 7.2.3.1).

Relativamente a F2, no conjunto de todos os solos, encontram-se bem correlacionadas as classes mais baixas de teores de V, Cr, Al, Na, K, Sc, Li e Rb em

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

oposição às classes mais baixas de teores de Zn e, às classes de teores mais altos de Mg, Al e Rb. Nos solos do CVS, as classes de teores mais baixos de Zn, Ni, Mn, Ca, Mg, Ba, Ti, Al, Sc e Li, estão bem correlacionadas com F2, tal como, as classes intermédias de Th, Ti e Rb e mais altas de Zr e Ce, em oposição a teores intermédios de Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Mg, P, Cr, Ba, Sc, Ce, Li e teores altos de Sr, Ti, Na, Zr, Sn e pH. Nos solos do Flysch, bem correlacionados com F2, estão as classes de teores mais altos de Pb, As, La, Sc, Ce, Rb e Mo e, intermédios e baixos de Zn, Cd, V, P, Cr, Mg, Ba, Al, K, Sc, Li e Rb, em oposição à classe mais altas de K, Rb e Sc.

O Quadro 7.2.2.1. mostra as percentagens de explicação em 9 eixos factoriais nos solos todos, nos solos do CVS e, nos solos do Flysch.

Quadro 7.2.2.1. – Representação da percentagem de explicação e percentagem de explicação acumulada para os eixos dos três conjuntos de dados

	Td		CVS		Flys	
Comp	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU	% EXP	% ACU
1	41,55	41,55	19,47	19,47	42,83	42,83
2	15,27	56,83	12,72	32,19	15,98	58,81
3	5,11	61,94	8,81	41,00	5,79	64,60
4	3,42	65,35	7,82	48,82	3,47	68,07
5	2,53	67,89	6,90	55,72	2,24	70,31
6	1,80	69,68	4,76	60,49	1,58	71,89
7	1,62	71,30	4,63	65,12	1,42	73,30
8	1,38	72,68	4,26	69,38	1,28	74,58
9	1,33	74,00	3,97	73,34	1,24	75,82

Td-todos os solos; CVS -solos do CVS; Flys-solos do Flysch

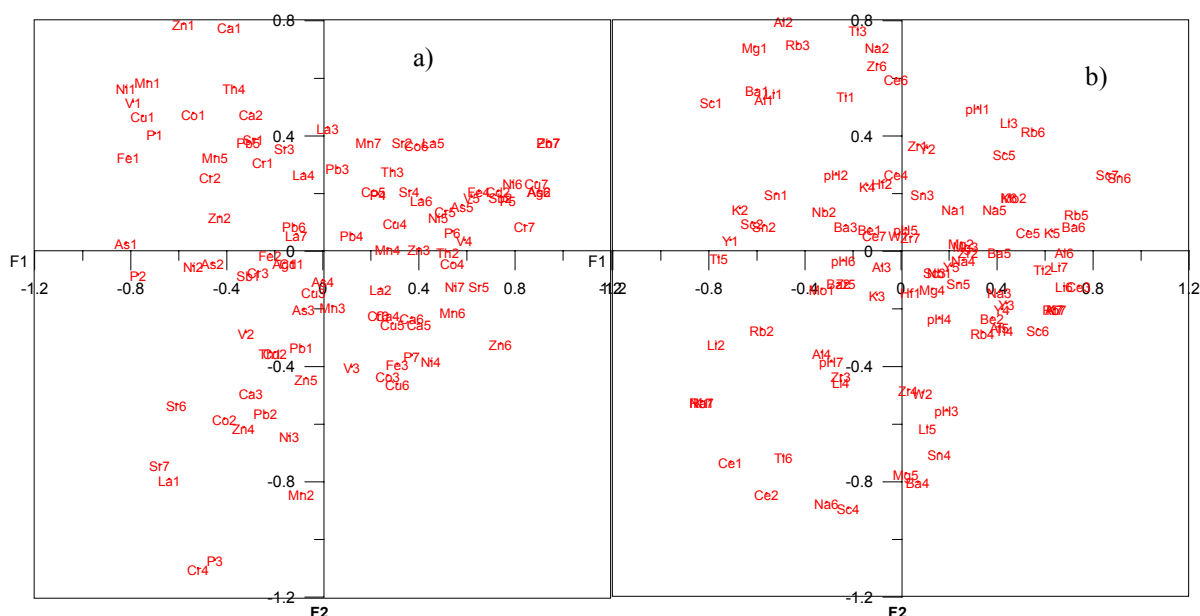


Fig. 7.2.2.1. – 1º Plano Factorial das variáveis representativas dos solos do CVS

A Figura 7.2.2.1. a) e b) representa respectivamente o primeiro plano factorial das variáveis dos solos do CVS.

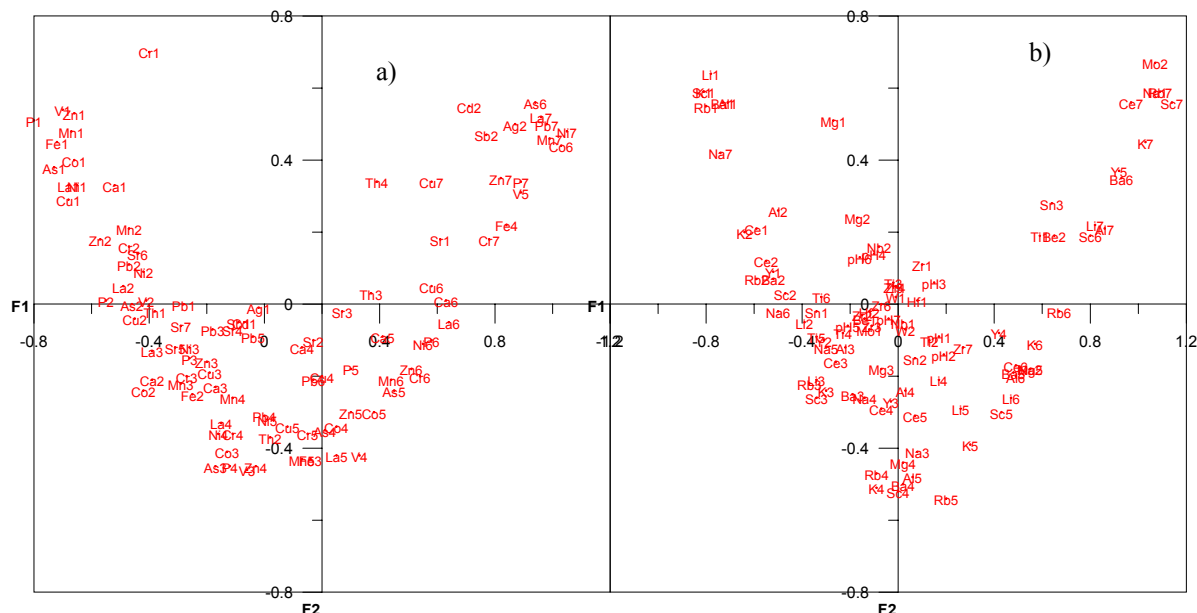


Fig. 7.2.2.2. -1º Plano Factorial das variáveis representativas dos solos do Flysch

A Figura 7.2.2.2. a) e b) representa respectivamente o primeiro plano factorial das variáveis dos solos do Flysch. A Figura 7.2.2.3 representa o primeiro plano factorial das variáveis do conjunto de todos os solos.

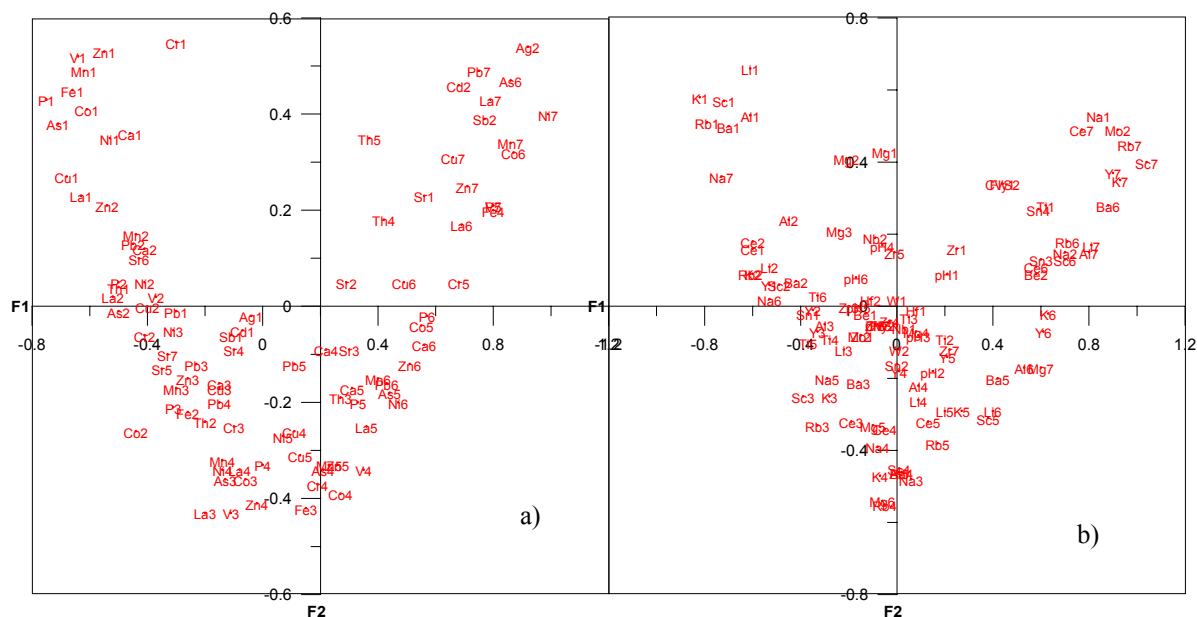


Fig. 7.2.2.3. - Representação do 1º Plano Factorial das variáveis do conjunto de todos os solos.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Os gráficos das Figuras 7.2.2.1, 7.2.2.2 e 7.2.2.3 têm difícil leitura devido ao elevado número de variáveis. A distinção entre as litologias do CVS e Flysch não pareceu acrescentar muito à interpretação dos grupos, pelas razões já referidas relativamente aos solos colhidos anteriormente à exploração mineira. Numa tentativa de obter grupos mais bem definidos e, utilizando os resultados resumidos pela AFC, fez-se a Classificação Ascendente Hierárquica (CAH) para os dois primeiros eixos factoriais, apenas para o conjunto de todos os solos. Como os factores resumem um conjunto de variáveis e amostras, foi deste modo feita, a classificação em Modo Q, com distância euclideana e, uma distância de corte, cujo procedimento aplicado foi semelhante ao das amostras anteriormente colhidas. Na Figura 7.2.2.4 observam-se os três grupos obtidos para o conjunto de todos os solos com distância de corte de 0,4.

COEFICIENTE DE CORTE= 0,400

NUMERO DE GRUPOS DO CONJUNTO TOTAL= 3

Grupo Individuos

<p>A 12A 154A 171A 151A 194A 203A 198A 177A 4A 204A 214A 218A 179A 28A 190A 211A 193A 24A 166A 31A 129A 169A 202A 212A 135A 156A 170A 29A 188A 219A 130A 206A 104A 153A 205A 96A 208A 199A 108A 215A 35A 91A 123A 209A 95A 200A 110A 128A 150A 197A 52A 112A 181A 23A 53A 180A 192A 32A 93A 210A 102A 92A 107A 131A 14A 216A 155A 182A 101A 103A 41A 125A 61A 196A 88A 189A 48A 109A 213A 5A 191A 11A 22A 2A 40A 201A 15A 178A 85A 55A 73A 45A 186A 51A 124A 16A 185A 42A 21A 54A 56A 106A 165A 89A 17A 183A 99A 13A 9A 59A 152A 6A 47A 3A</p>
<p>B 83A 97A 111A 76A 78A 37A 25A 43A 27A 33A 30A 26A 39A 64A 67A 44A 18A 1A 36A 63A 8A 50A 62A 49A 20A 60A 70A 217A 90A 34A 38A 100A 71A 65A 94A 72A 46A 57A 68A 79A 66A 69A 74A 58A</p>
<p>C 145A 146A 81A 113A 158A 133A 144A 175A 137A 173A 187A 136A 149A 157A 172A 139A 114A 148A 162A 117A 143A 140A 115A 167A 184A 138A 176A 118A 159A 160A 195A 119A 122A 120A 207A 116A 164A 7A 141A 75A 105A 174A 126A 134A 84A 132A 147A 163A 127A 77A 80A 82A 142A 161A 87A 10A 86A 121A 98A 168A</p>

Fig. 7.2.2.4. - Classificação Hierárquica Ascendente dos resultados de AFC para o conjunto das amostras

Aparentemente, o grupo A corresponde aos solos com as características das litologias de Flysch ou, solos não perturbados pela actividade mineira e o grupo C, de solos com características das litologias do CVS ou, solos perturbados pela actividade mineira, sendo o grupo B possivelmente um grupo de teores de fundo. Importa agora fundamentar estas afirmações.

Partindo da classificação aqui apresentada, tenta-se fazer uma Análise Discriminante (AD) para determinar se os grupos foram bem escolhidos, e obter, uma ou

duas funções discriminantes que partindo destes grupos, permitissem classificar novas variáveis como sendo de um ou de outro grupo.

Após terem sido determinados os grupos A, B, C pela Classificação Ascendente Hierárquica (CAH) considerados a variável dependente da qual se pensa conhecer as propriedades comuns dentro do grupo e, distintas entre grupos, serão introduzidos no cálculo da AD (SWAN *et al.*, 1995; REIS, 2001). Para isso, determinam-se os parâmetros necessários, ou seja, $p=2$ sendo p o número de variáveis independentes (F1 e F2) e, $k=3$ sendo k o número de grupos definidos *à priori* pela CAH e, obteve-se $k-1=2$ funções discriminatórias. Na Figura 7.2.3.4 estão representados os dois eixos discriminatórios. Verifica-se que do grupo A, 93,85% dos indivíduos estavam bem agrupados, do grupo C, 100% e do grupo B 100%.

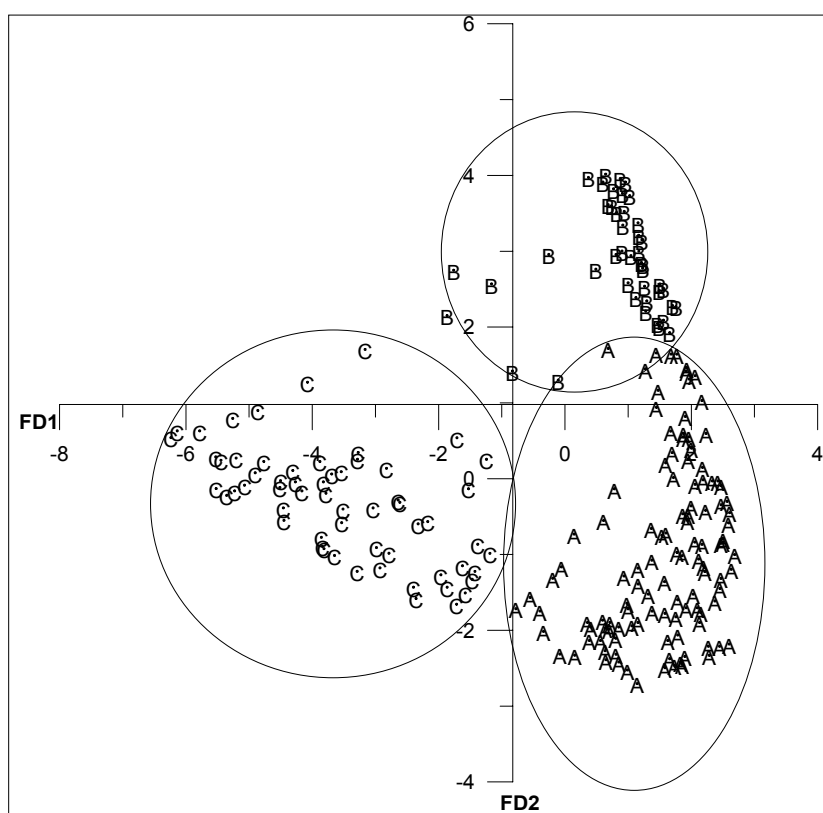


Fig. 7.2.2.5. -Representação dos eixos resultantes da análise discriminante de acordo com os grupos *à priori* definidos

Para confirmar se as funções discriminantes estão bem definidas, é necessário que se verifiquem algumas condições determinadas por vários métodos. Neste caso foi utilizada a correlação canônica. Esta propriedade mede a importância de cada uma das

funções discriminantes, o que nos permite determinar como estão relacionados os grupos e a função discriminante (função esta que nos permitirá introduzir novos dados e classificá-los num ou noutro grupo).

Um valor nulo de correlação canónica significa não haver qualquer relação entre a função discriminante e os grupos *à priori* definidos, os valores próximos de 1 significam correlações importantes. No caso aqui apresentado, para a primeira função obteve-se uma correlação de 0,910875 enquanto para a segunda a correlação é de 0,829888. Esta correlação é determinada à custa dos valores próprios λ_i através da fórmula :

$$R_j = \sqrt{\frac{\lambda_j}{1 + \lambda_j}}$$

Os valores próprios determinam a importância relativa das funções, neste caso verifica-se que o valor próprio da primeira função é de 4,871767, enquanto que, o da segunda, é de 2,212478. Verifica-se portanto, que a primeira é significativamente mais importante do que a segunda.

Para saber se a segunda função é ainda importante ou, se a sua informação é dispensável perante a importância da primeira, é necessário testar através da estatística de Wilks, o poder discriminatório residual, antes da determinação de cada função. Este é obtido, neste caso através da fórmula de Wilks:

$$\Lambda = \prod_{j=1}^2 \frac{1}{1 + \lambda_j} = \frac{1}{1 + 4,871767} \times \frac{1}{1 + 2,212478}$$

Assim, se for removida a primeira função, e uma vez que esta medida é inversa do poder discriminatório, ao retirar a primeira função o valor de Wilks é $\Lambda = 0,053014$ e ao retirar a segunda função o valor é de $\Lambda = 0,311286$ o que significa que nenhum se aproxima de 1, logo ambas as funções são necessários para discriminar os grupos determinados previamente.

As funções discriminantes são portanto:

$$Y_1 = -0,00086 - 0,31441 \times F1 - 0,25892 \times F2$$

$$Y_2 = 0,000754 - 0,14917 \times F1 - 0,298802 \times F2$$

Na Figura 7.2.2.6 estão representados os três grupos definidos neste estudo espacialmente representados pelas amostras estudadas e suas características geoquímicas.

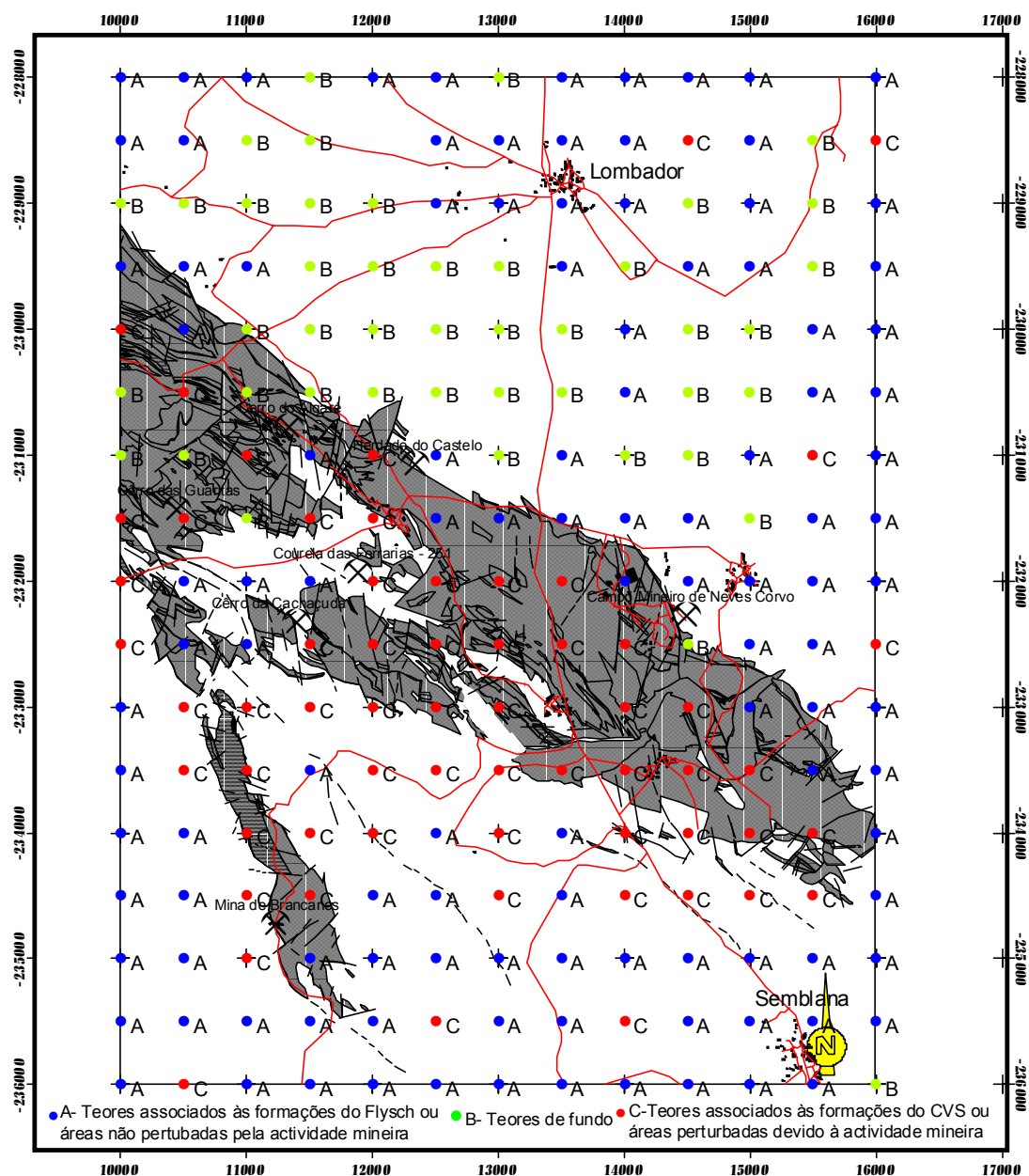


Fig. 7.2.2.6. – Distribuição espacial dos Grupos A, B e C resultantes da análise discriminante

Verifica-se a partir da Figura 7.2.2.6 que, a distribuição dos solos relativamente ao grupo onde se encontram corresponde, no geral, bem ao que se esperava. As amostras a vermelho correspondem a áreas perturbadas pela actividade mineira, as amostras a azul correspondem a áreas menos perturbadas pela actividade mineira e as amostras a verde correspondem geralmente a concentrações consideradas de fundo. Algumas das amostras

consideradas como concentrações de fundo estão em áreas que à partida seriam áreas do CVS próximas de explorações antigas, para as quais a explicação pode ou não, corresponder a situações desajustadas provenientes do cálculo da análise discriminante.

7.2.3. Análise de regressão para separação entre ocorrência natural e antrópica: Caso do Cobre

Uma das principais preocupações deste estudo é tentar distinguir entre anomalias com origem natural e anomalias com origem em actividades humanas. Assim, e no caso concreto deste estudo, interessa distinguir os teores anómalos, num conjunto de elementos dos solos desenvolvidos a partir de rochas ricas nestes elementos, daqueles que provêm da actividade mineira antiga e actual. Na Figura 7.2.3.1 podemos observar o mapa geológico bem como a localização das explorações mineiras antigas e actual (Neves Corvo) presentes na área de trabalho.

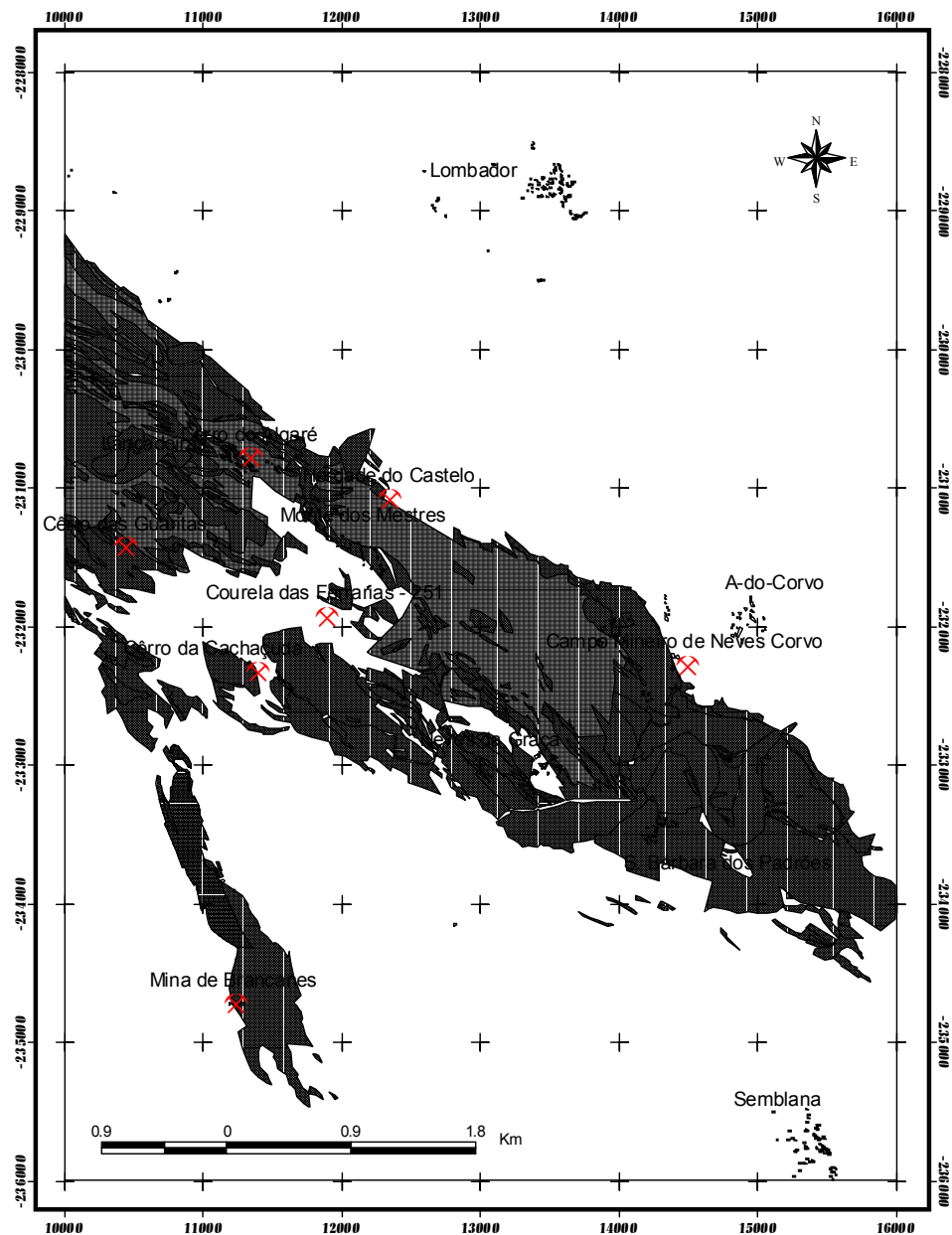


Fig. 7.2.3.1. Representação das mineralizações exploradas e abandonadas e da actual exploração em Neves Corvo

Usando um sub-conjunto de amostras da 1ª Campanha representado pela zona a picotado no mapa da Figura 7.2.3.2, determina-se o “Cu teórico”, designação dada ao Cu que era esperado obter nas amostras de solos que supostamente não sofreram influência da actividade mineira. Para o cálculo da regressão considerou-se o Cu como variável dependente determinado à custa de variáveis independentes (Litologia, teores totais de Fe, Mn, Ca).

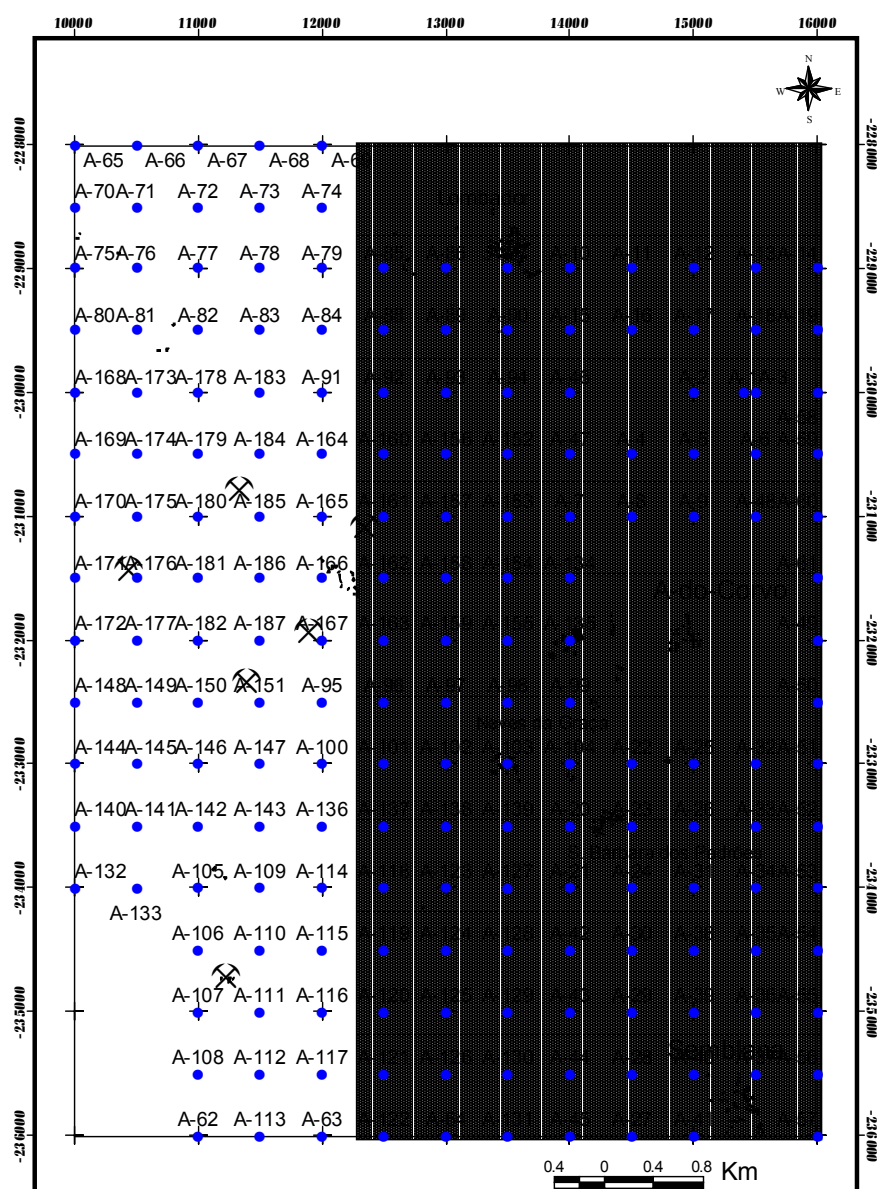


Fig. 7.2.3.2. Representação das amostras seleccionadas para o cálculo da regressão

O desenvolvimento deste exercício baseado em SELENIUS *et al.* (1995), será apresentado nos parágrafos seguintes.

Observando o mapa de ocorrências mineiras na área em estudo, verifica-se que todas as ocorrências mineiras antigas se encontram na parte W da zona de estudo. Assim, foi feita uma selecção de amostras de solos antigos colhidos na zona E da área de estudo para obter solos em áreas sem influência de actividades mineiras.

Foram então escolhidas as variáveis que iriam entrar na regressão como variáveis independentes. As variáveis escolhidas teriam que ter uma origem natural e, independente

tanto quanto possível da actividade mineira, tendo sido escolhidas a Litologia, Al, Ca, Fe e Mn. A área foi dividida em dois grupos litológicos o CVS e o Flysch, considerando o Flysch como 0 e o CVS como 1. O Al foi escolhido por, regra geral, ter uma origem natural, relacionada com fracção argilosa; o Ca por também, geralmente, ter uma origem natural associada à presença de carbonatos; o Fe e o Mn por também estes elementos, estarem normalmente ligados à alteração das rochas e evoluírem posteriormente para óxidos e hidróxidos nos solos. Como variável dependente foi escolhido o Cu (das amostras da 1ª Campanha) por vir a ser um dos metais explorados na Mina de Neves Corvo. As variáveis independentes quantitativas (Fe, Mn, Al e Ca) foram logaritimizadas.

O procedimento que se segue tem como objectivo a obtenção de uma equação linear de regressão por “Stepwise Regression” com introdução para cálculo do “Cu teórico” das variáveis independentes, a partir das quais com exclusão do Al, se chega a uma percentagem de explicação de 83% com a seguinte fórmula:

$$Cu(teórico) = -3.86299 + (0.283954 \times CVS) + (1.177255 \times Fe) + (0.292893 \times Mn) + (-0.30415 \times Ca)$$

No sentido de fundamentar esta tese foram formuladas algumas hipóteses:

1ª Hipótese- Testar a igualdade das médias das variáveis que determinaram a composição da equação de regressão, fazendo para isso a comparação destas variáveis, com as mesmas variáveis das amostras colhidas na 2ª Campanha. Este processo consiste em tentar ver se estas variáveis, que aparentemente têm uma origem natural, apresentam ou não grandes diferenças nas suas populações da 1ª versus 2ª campanhas, por exemplo:

As variáveis quantitativas que entraram inicialmente na composição da equação Fe, Mn, Ca e Al, variável rejeitada, foram submetidas ao Teste t de Student que pressupõe que as distribuições sejam normais e que as populações sejam independentes. O procedimento consistiu em comparar as médias, desvios padrões e o erro padrão associado à zona crítica de rejeição da hipótese, valor t.

O resultado obtido, mostra que a zona crítica para um nível de significância de 5%, seria de $]-\infty, -1,645]$ & $[1,645, +\infty[$, pelo que só o Fe se encontra na zona de não rejeição com $t=0,55922$, o Mn obteve um valor relativamente próximo de $t=-2,14613$, e o Ca com um valor $t=-7,5999$. O Fe está no intervalo, embora o Mn também não esteja longe do intervalo de não rejeição. O Ca está um pouco afastado da zona de não rejeição embora também contribua menos para a equação. O Al apresenta um valor de $t=4,784542$ que se encontra na zona de rejeição. Para ilustrar melhor as

diferenças entre estas variáveis nos conjuntos das amostras da 1ª e 2ª campanhas foram feitos diagramas box-plot.

Na Figura 7.2.3.3 observa-se as comparações das populações de solos colhidos na 1ª e na 2ª campanhas relativamente ao Mn, Fe, Ca e Al, através de diagramas box-plot.

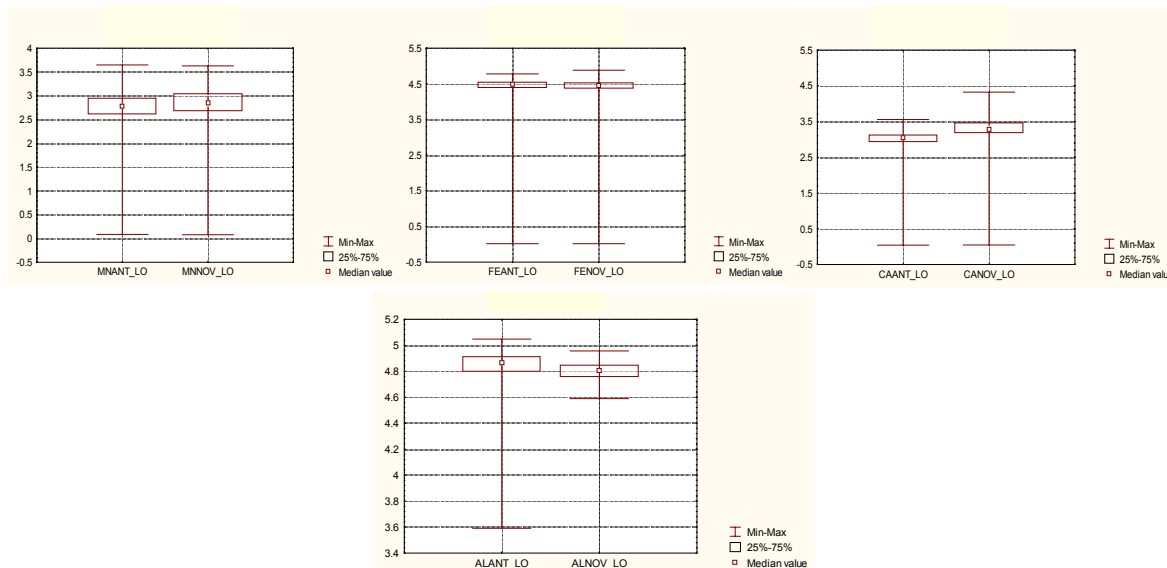


Fig. 7.2.3.3. Comparação entre os diagramas box-plot dos pares solos colhidos na 1ª Campanha versus 2ª Campanha das variáveis Mn, Fe, Ca e Al respectivamente expressas em mg kg^{-1}

As diferenças entre os pares das variáveis Mn e Fe não são muito significativas e, o Ca, apesar de ter maiores diferenças é, o que menos contribui para a equação de regressão. O Al apresenta diferenças sobretudo nos valores extremos. A variável dependente, o Cu, também foi testada para ver se é realmente diferente. O resultado obtido deu, para o mesmo nível de significância e, a mesma zona de rejeição $]-\infty, -1,645] \& [1,645, +\infty[$, o valor $t = -8,67358$ tendo estas duas populações médias diferentes. A Fig. 7.2.3.4. mostra os diagramas box-plot do Cu.

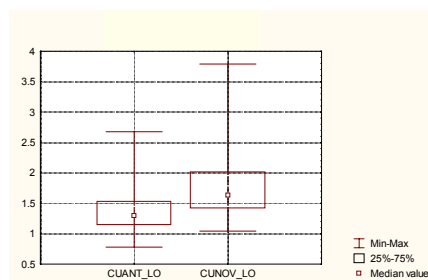


Fig. 7.2.3.4.- Comparação entre os diagramas box-plot do par solos colhidos anteriormente do conjunto total versus solos novos conjunto igual ao das antigas da variável Cu (mg kg^{-1})

2ª Hipótese -Determinam-se as correlações de Pearson entre as variáveis independentes para os solos da 1ª Campanha e para os solos da 2ª Campanha, obtendo-se então a matriz que se pode observar no Quadro 7.2.3.

Quadro 7.2.3. Matriz de correlação de Pearson das variáveis 1ªCampanha versus 2ªCampanha que entraram inicialmente no cálculo de regressão

	AL_ANT	AL_NOV	MN_ANT	MN_NOV	FE_ANT	FE_NOV	CA_ANT	CA_NOV	CU_ANT	CU_NOV
ALANT_LO	1.00									
ALNOV_LO	0.18	1.00								
MNANT_LO	0.10	0.24	1.00							
MNNOV_LO	0.15	0.35	0.37	1.00						
FEANT_LO	0.51	0.33	0.35	0.33	1.00					
FENOV_LO	0.23	0.76	0.36	0.47	0.40	1.00				
CAANT_LO	-0.03	0.09	-0.13	-0.15	0.00	0.03	1.00			
CANOV_LO	0.13	0.42	0.28	0.50	0.23	0.39	0.03	1.00		
CUANT_LO	0.33	0.29	0.61	0.41	0.66	0.39	-0.29	0.22	1.00	
CUNOV_LO	0.14	0.30	0.45	0.62	0.33	0.55	-0.15	0.47	0.50	1.00

A designação “Cu teórico” foi dada ao resultado da substituição das variáveis Litologia (CVS=1 e Flysch=0), Fe, Mn e Ca que determinaram a composição da equação de regressão, visto que, este Cu é determinado a partir das outras variáveis. Assim na Litologia, variável qualitativa, foi feita a substituição pelo valor “1” referente ao CVS e “0” referente ao Flysch e, as variáveis quantitativas Fe, Mn e Ca foram substituídas pelos respectivos resultados nos solos colhidos na 2ª Campanha de toda a área. Obteve-se assim, o mapa da Figura 7.2.3.5 b). No sentido de fazer a comparação do mapa da Figura 7.2.4.5 b) de “Cu teórico” determinado à custa das variáveis independentes atrás referido, faz-se a cartografia dos resultados reais de Cu obtidos para os solos da 2ª Campanha, também de toda a área de estudo, apresentando previamente nessa Figura 7.2.3.5 o mapa a). A subtração dos dois dá o mapa c) residual.

Estes mapas representam as amostras apenas categorizadas com escala cromática através dos teores logaritmizados dos percentis 0-15%(0-1,04), 15-25%(1,04-1,1), 25-50%(1,1-1,22), 50-75%(1,22-1,35), 75-90%(1,35-1,54), 90-95%(1,54-1,62), >95%(>1,62) dos valores reais dos solos da 2ª Campanha, para os 3 mapas, por terem os percentis mais elevados e, para serem comparáveis.

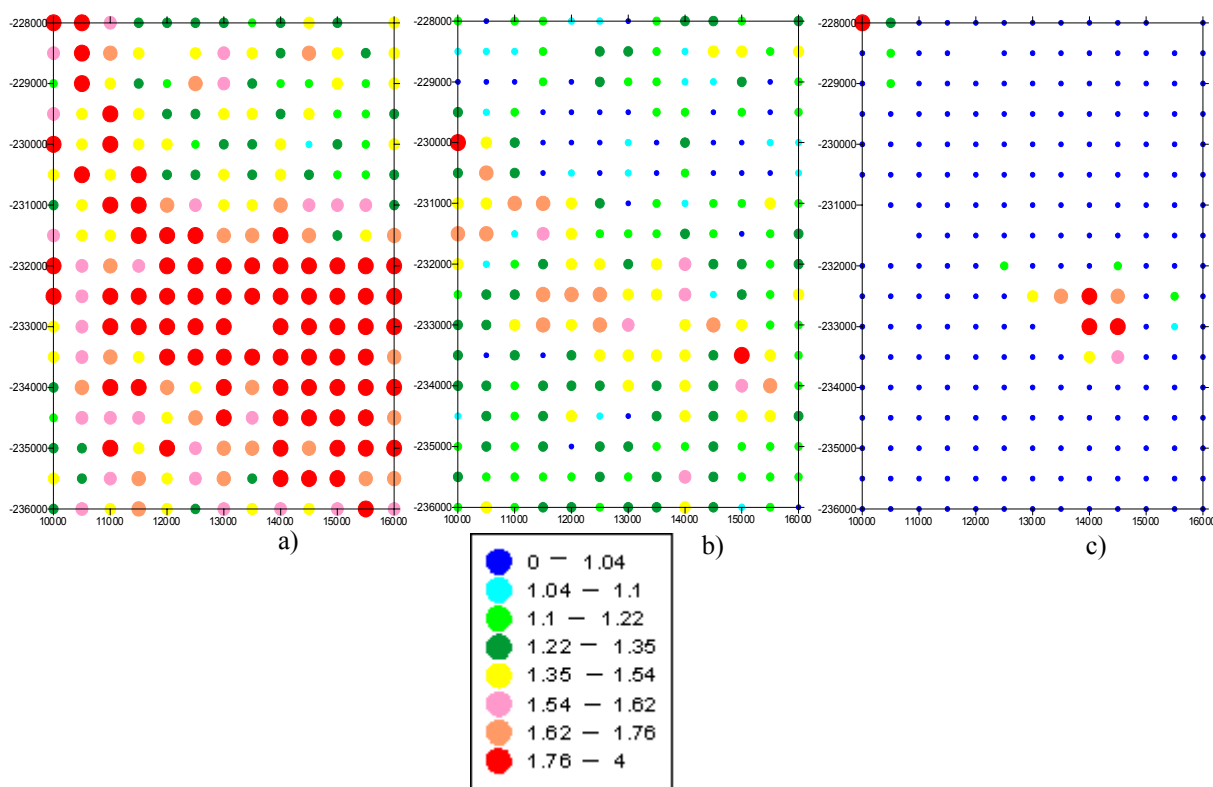


Fig. 7.2.3.5. - Representação dos mapas dos percentis das amostras de solo da 2ª Campanha a) Cu novo real; b) Cu novo teórico c) Cu residual, calculados à custa da equação (valor logaritmizado, em mg kg⁻¹)

Observa-se então na Figura 7.2.3.5 que o mapa b) indica o que hipoteticamente seria o Cu obtido apenas por origem natural, se na região nunca tivesse existido a mina. O mapa c) o Cu residual, de diferença entre o “Cu teórico” e o “Cu real”. A Figura 7.2.3.6 representa as mesmas variáveis referidas na Figura 7.2.3.5 após interpolação espacial por krigagem, em que o modelo de variograma utilizado é isotrópico.

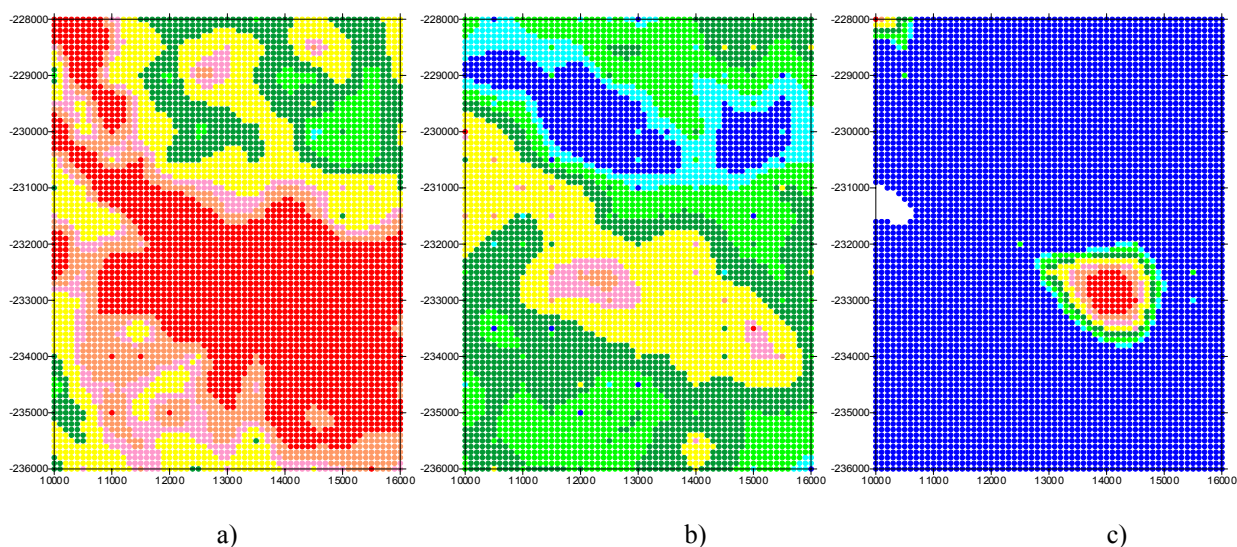


Fig. 7.2.3.6. a) Krigagem isotrópica do Cu das amostras da 2ª Campanha; b) Krigagem isotrópica do Cu teórico calculado à custa de CVS, Mn, Fe, Ca das amostras da 2ª Campanha c) Mapa residual dos dois anteriores

Obtém-se através do mapa residual, no caso do Cu, a área coberta, bem como os teores limite, a partir dos quais se reflecte a actividade mineira na área de Neves Corvo.

Por outro lado, se a substituição fosse feita na equação, para o Cu das amostras da 1ª Campanha, seria de esperar obter um mapa residual apenas com o Cu das explorações antigas a W da área de estudo, no alinhamento do CVS. Esse procedimento foi adoptado e as Figuras 7.2.3.7 e 7.2.3.8 ilustram o resultado.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

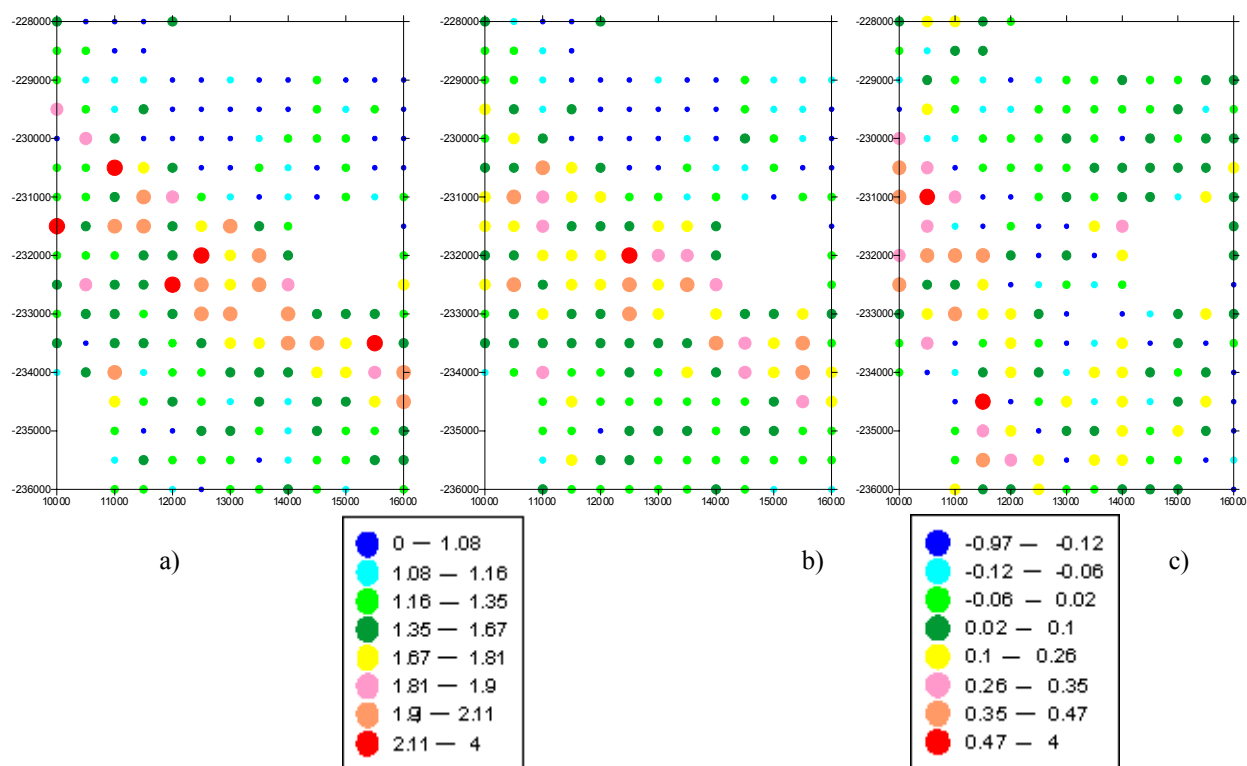


Fig. 7.2.3.7. -Representação dos mapas de amostras da 1ª Campanha (mg kg⁻¹) a) Cu antigo real; b) Cu antigo teórico c) Cu residual as duas primeiras representadas pelos percentis do Cu teórico 1ª Campanha calculado à custa do modelo e c) representado pelos seus próprios percentis devido à sua baixa gama de valores

O resultado pode ser observado no mapa b) corresponde ao “Cu teórico” calculado a partir da substituição das variáveis dos solos colhidos na 1ª Campanha em toda a área. O mapa a) representa os valores do Cu reais das amostras de solo da 1ª Campanha. O mapa c) representa a subtração dos dois primeiros, o qual, para se obter uma imagem geoquímica visível, os percentis não foram calculados de acordo com os mesmos intervalos dos outros dois mapas. Ao subtrair os dois mapas anteriores no caso das amostras da 1ª Campanha, obtiveram-se concentrações muito baixas não detectáveis com os percentis usados nos dois mapas anteriores. Assim, e no sentido de ver se de facto as explorações antigas apareciam neste mapa residual, foram utilizados os percentis dos resultados obtidos dessa subtração. Observa-se portanto, um fundo mais baixo para ver se as explorações antigas seriam detectadas, o que parece verificar-se (Figura 7.2.3.7). Os mapas da Figura 7.2.3.8 representam as mesmas variáveis mas agora sujeitas a krigagem isotrópica.

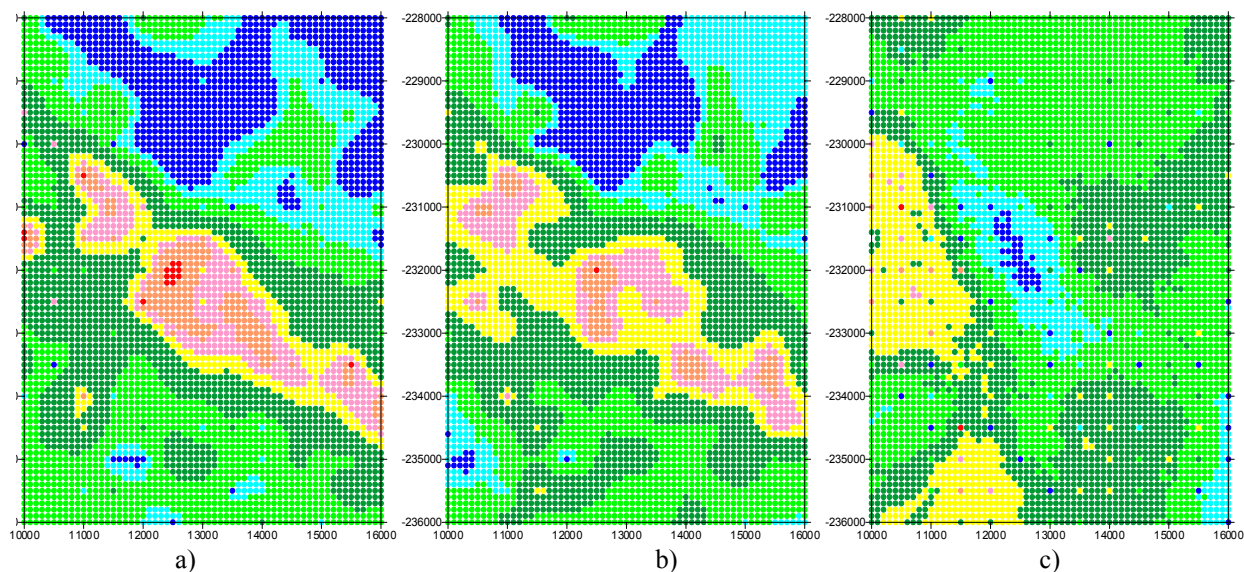


Fig. 7.2.3.8. a) Krigagem isotrópica do Cu das amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1}); b) Krigagem isotrópica do Cu teórico calculado à custa de CVS, Mn, Fe, Ca das amostras da 1ª Campanha (mg kg^{-1}); c) Krigagem isotrópica da diferença entre os dois mapas anteriores representado aqui pelos seus próprios percentis à semelhança do mapa da Fig. 2.7.3.7.

Como se pode verificar, embora de forma muito incipiente, o mapa residual pode evidenciar ligeiras anomalias que se devem a actividade mineira antiga como podemos observar no mapa da Figura 7.2.3.8.c).

Ainda, e no sentido de explorar todas as situações possíveis, foram a estes mapas aplicados teores de corte (valores logaritmizados) que correspondem aos anómalos de 1ª ordem do “Cu teórico” (nas amostras colhidas na 2ª Campanha e nas amostras mais da 1ª Campanha, respectivamente 1,67 e 2,3). Estes anómalos de 1ª ordem são determinados a partir do cálculo das equações para as quais se determinam os anómalos dos diagramas box-plot e, correspondem a $L1=3^\circ Q+1,5H$, sendo $H=3^\circ Q-1^\circ Q$ e, sendo $3^\circ Q$ e $1^\circ Q$ respectivamente o terceiro e primeiro quartil.

Na Figura 7.2.3.9 está aplicado o teor de corte (logaritmizado) de 1,67 correspondente às amostras de solos da 2ª Campanha.

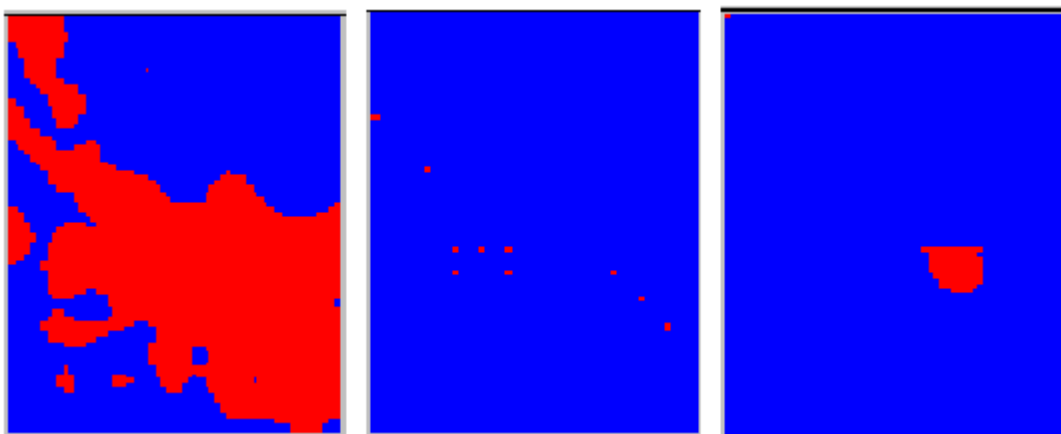


Fig. 7.2.3.9. - Representação do teor de corte (anómalos de 1ª ordem) nas amostras da 2ª Campanha, respectivamente, Cu real, Cu teórico, Cu residual

O mesmo tratamento foi aplicado às amostras da 1ª Campanha com o teor de corte de 2,3 (Figura 7.2.3.10), com a diferença de que, neste caso o teor de corte usado para o residual é do valor dos anómalos de 1ª ordem, resultantes da subtracção dos dois primeiros mapas à semelhança do que foi feito anteriormente para o cálculo dos percentis.

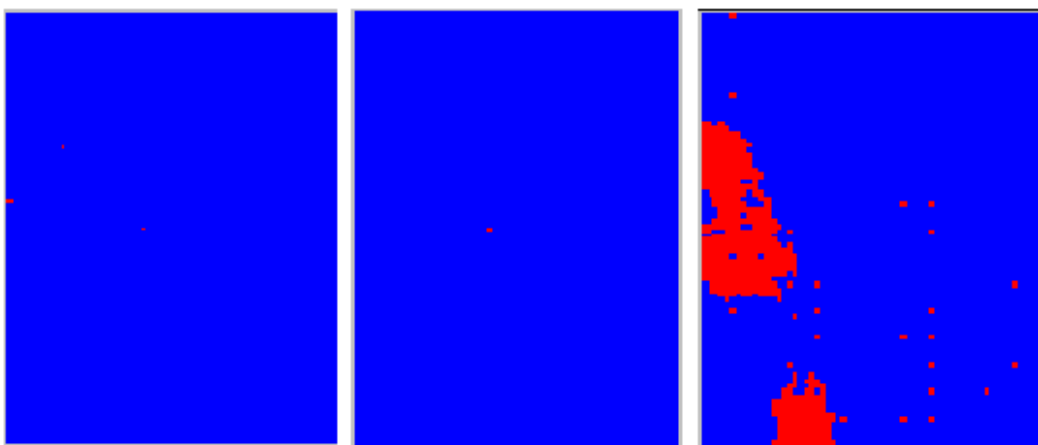


Fig. 7.2.3.10. Representação do teor de corte (anómalos de 1ª ordem) nas amostras da 1ª Campanha, respectivamente, Cu real, Cu teórico, e (anómalos de 1ª ordem) do Cu residual

Após os cálculos atrás referidos fez-se ainda uma última suposição. Imaginando que o ambiente se manteria inalterado, isto é, se o ambiente superficial além da extracção mineira de Neves Corvo não tivesse sofrido alterações, qual seria o Cu residual das amostras colhidas na 2ª Campanha, nessas circunstâncias?

Foi então feita a diferença entre o Cu real das amostras colhidas na 2ª Campanha e o “Cu teórico” calculado à custa das variáveis das amostras colhidas na 1ª Campanha. Os mapas foram elaborados com os percentis do “Cu teórico” utilizado na Figuras 7.2.3.7 e

com os percentis do “Cu teórico” utilizados na Figura 7.2.3.5. Obtiveram-se então os mapas da Figura 7.2.3.11.

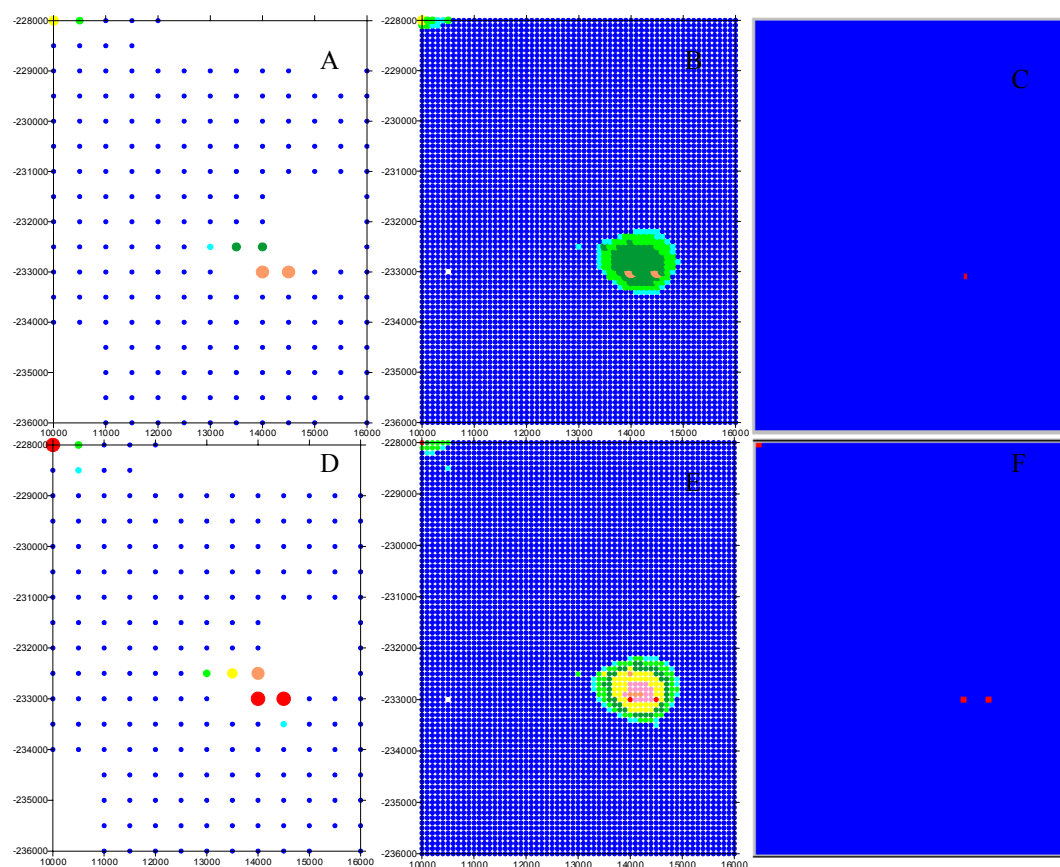


Fig. 7.2.3.11. A e D correspondem respectivamente às projecções das amostras dos percentis do Cu teórico das amostras da 1ª Campanha e 2ª Campanha; B e E correspondem às projecções da estimação da Krigagem Isotrópica com os percentis do Cu teórico da antiga e nova; C e F corresponde à aplicação do teor de corte do percentil do Cu teórico da 1ª Campanha e 2ª Campanha.

Assim, o que se pode concluir da interpretação da Figura 7.2.3.11 é que, se o ambiente tivesse sido mantido inalterado entre o intervalo de tempo que separou as duas amostragens que foi de cerca de 30 anos, o resultado dos mapas residuais seria a zona considerada anómala mais reduzida, como se observa nos mapas A, B e C da Figura 7.2.3.11. O que acontece é que, isso não é possível, devido a muitas reacções provocadas pelo clima, acção da erosão, a intervenção humana e animal, que em 30 anos têm a sua influência.

Assim, apesar de não se poder afirmar que as distribuições dos elementos escolhidos como variáveis independentes das duas populações de solos são semelhantes, pois foram colhidas com intervalo de 30 anos em ambientes diferentes, estas (Fe, Mn e Ca)

derivam essencialmente da alteração das rochas encaixantes. O Cu apresenta padrões que nitidamente registam a influência de 10 anos de actividade extractiva deste metal.

Observando todos os mapas deste exercício e, atendendo a que este deveria no futuro ser aferido com mais amostras na área, obteve-se aparentemente a definição espacial do que seriam anomalias naturais provenientes da alteração das rochas encaixantes definidos pelos mapas de “Cu teórico” e, o que serão anomalias provocadas pela actividade extractiva antiga e actual de metais básicos, definidos pelos mapas residuais.

O teor limite foi obtido tendo em consideração a substituição na equação de regressão das amostras da 2ª Campanha. Considerando o anómalo de 1ª ordem do Cu a partir do qual se supõe as concentrações de Cu serem influenciadas pela actividade mineira este valor é de 1,67 (logaritmo) que corresponde a 46,77 mg kg⁻¹ (Figura 7.2.3.9). Como ADRIANO (1986) e ALLOWAY (1995) apontam como teor médio de cobre nos solos de 30 mg kg⁻¹, o valor obtido, acima deste parece ser um valor aceitável para a definição de valor anómalo.

Este exercício apresenta várias limitações, sendo este valor visto com a devida reserva. No futuro, tentar-se-ão outras técnicas estatísticas para além das que aqui foram experimentadas.

7.3 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS DO CONJUNTO: FOLHA-RAÍZ-SOLO TOTAL-SOLO EXTRACÇÃO COM ACNH4-pH

Depois de estudar o comportamento dos elementos químicos nos dois conjuntos de amostras de solos da área em estudo, cujo número é relativamente elevado estudou-se também o seu comportamento nas amostras de solos, onde foi realizada extracção por acetato de amónio, e onde foram analisadas plantas na sua componente raiz e folha.

Nestes casos, o número de amostras é menor que o número de variáveis o que confere ao estudo alguma fragilidade. No entanto, dada a relevância da informação que os conjuntos de variáveis de vários meios de um mesmo local, podem fornecer para o conhecimento do comportamento dos elementos químicos em cada meio desse local, achou-se importante fazer o mesmo estudo.

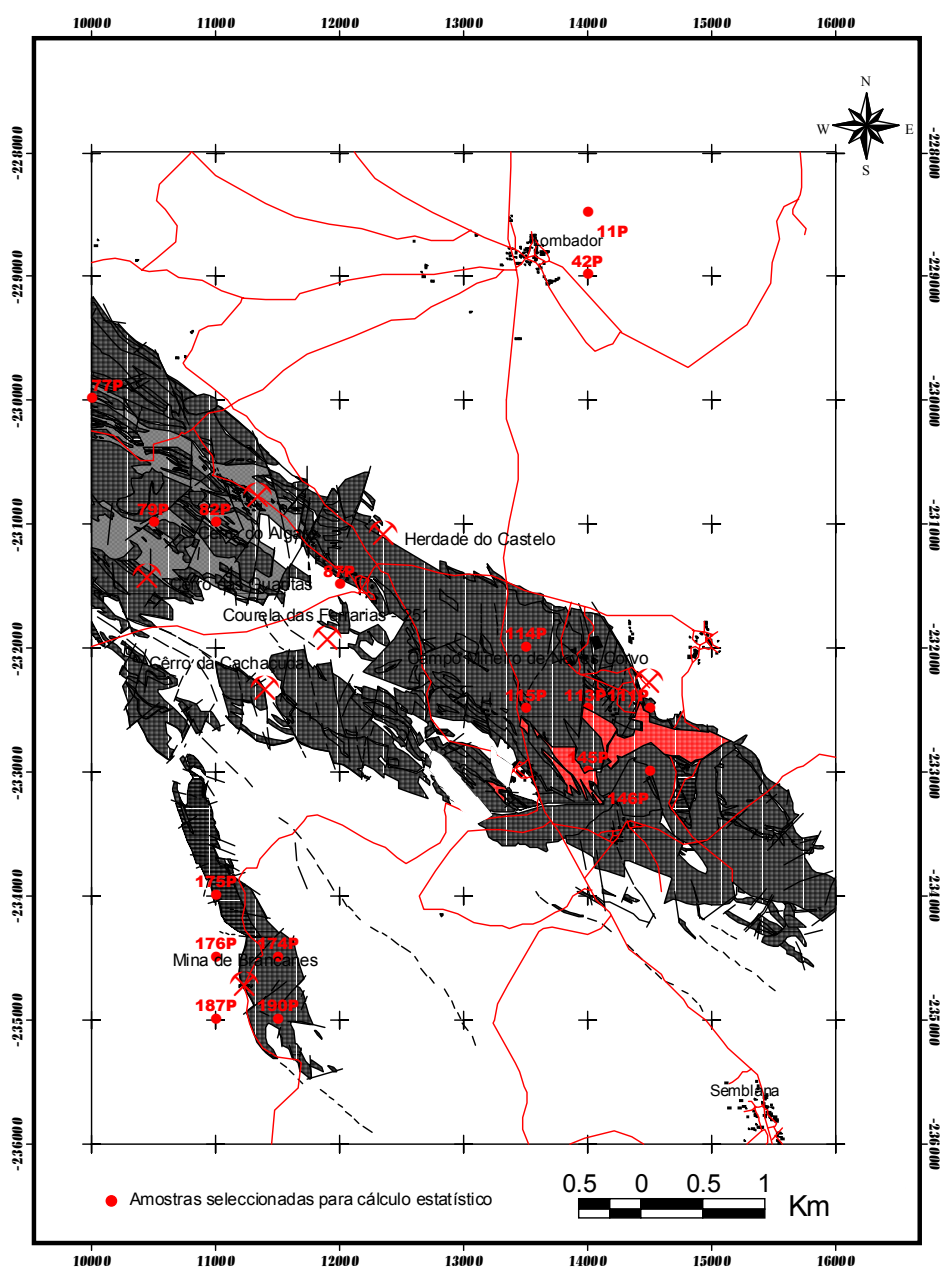


Fig. 7.3.- Localização das amostras de solos e plantas seleccionadas para Análise Estatística em estudo com a geologia conforme a Fig 3.1.2

Assim para um conjunto de 17 amostras dos elementos Cu, Fe, Mn, Pb, Zn e para os mesmos locais, são aqui comparados os solos na sua análise total (CuS, FeS, MnS, PbS, ZnS), solo na extracção por acetato de amónio (CuNh, FeNh, MnNh, PbNh, ZnNh), as análises totais das folhas (CuF, FeF, MnF, PbF, ZnF) e das raízes (CuR, FeR, MnR, PbR, ZnR) das estevas e, o pH. Procedeu-se ao cálculo da ACP, para tentar definir grupos destas variáveis e a explicação para os mesmos. A distribuição geográfica das 17 amostras seleccionadas pode ser observada na Figura 7.3.

7.3.1. Comparação entre grupos de elementos segundo a Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)

Foi verificada a significância das correlações para $p < 0.05$ que podem ser observadas através da matriz de correlações presente no ANEXO 15. Os pares de variáveis com correlações superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 podem ser observadas no Quadro 7.3.1.1.

Quadro 7.3.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a -0,5 dos solos-folhas-raízes

Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr
CuF/CuS	0,84	CuR/PbF	0,79	PbF/ZnR	0,71	ZnR/FeF	0,77
CuR/CuS	0,89	CuR/ZnS	0,82	PbF/MnR	0,64	ZnR/pH	-0,70
CuS/PbS	0,79	CuR/ZnF	0,54	PbF/MnNh	0,60	MnF/MnR	0,86
CuS/PbF	0,89	CuR/ZnR	0,91	PbF/FeS	0,64	MnF/MnNh	0,89
CuS/ZnS	0,93	CuR/MnR	0,54	PbF/FeF	0,98	MnF/FeNh	0,88
CuS/ZnF	0,63	CuR/FeS	0,52	PbF/FeNh	0,59	MnR/MnNh	0,89
CuS/ZnR	0,82	CuR/FeF	0,83	PbF/pH	-0,80	MnR/FeF	0,62
CuS/MnR	0,51	CuR/pH	-0,90	PbR/ZnF	0,55	MnR/FeNh	0,86
CuS/FeS	0,69	CuNh/PbF	0,61	PbR/FeR	0,80	MnR/pH	-0,50
CuS/FeF	0,88	CuNh/PbNh	0,80	PbNh/ZnS	0,70	MnNh/FeF	0,57
CuS/pH	-0,90	CuNh/ZnS	0,57	PbNh/ZnF	0,64	MnNh/FeNh	0,99
CuF/CuR	0,70	CuNh/MnF	0,88	PbNh/MnF	0,60	FeS/FeF	0,58
CuF/CuNh	0,55	CuNh/MnR	0,87	PbNh/MnR	0,63	FeS/pH	-0,60
CuF/PbS	0,60	CuNh/MnNh	0,99	PbNh/MnNh	0,79	FeF/FeNh	0,55
CuF/PbF	0,98	CuNh/FeF	0,57	PbNh/FeF	0,53	FeF/pH	-0,80
CuF/PbNh	0,54	CuNh/FeNh	1,00	PbNh/FeNh	0,79		
CuF/ZnS	0,84	PbS/PbF	0,67	ZnS/ZnF	0,73		
CuF/ZnF	0,78	PbS/PbNh	0,52	ZnS/ZnR	0,76		
CuF/ZnR	0,62	PbS/ZnS	0,87	ZnS/MnR	0,60		
CuF/MnR	0,59	PbS/ZnF	0,66	ZnS/MnNh	0,56		
CuF/MnNh	0,55	PbS/ZnR	0,78	ZnS/FeS	0,73		
CuF/FeS	0,66	PbS/FeS	0,64	ZnS/FeF	0,87		
CuF/FeF	0,94	PbS/FeF	0,67	ZnS/FeNh	0,56		
CuF/FeNh	0,52	PbS/pH	-0,60	ZnS/pH	-0,80		
CuF/pH	-0,70	PbF/PbNh	0,60	ZnF/ZnR	0,65		
CuR/PbS	0,70	PbF/ZnS	0,89	ZnF/FeF	0,83		

Salienta-se a correlação do Cu nas folhas (CuF) com o Cu, Fe, Mn, Pb na fracção de troca dos solos. O Cu da fracção de troca do solo, encontra-se ainda bem correlacionado com o Fe, Mn e Pb nas folhas das estevas. Também o Pb da fracção de troca do solo se encontra bem correlacionado com o Fe, Mn, Pb e Zn nas folhas e com o Mn nas raízes.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

O Fe da fracção de troca no solo encontra-se bem correlacionado com o Fe e Mn nas folhas e com o Mn nas raízes. O pH encontra-se fortemente correlacionado negativamente com o Cu, Pb e Fe nas folhas, com Cu, Mn e Zn nas raízes.

Foi feito o cálculo da ACP (PEREIRA & SOUSA, 1991; SWAN *et al.*, 1995) para o conjunto de elementos químicos referido na alínea anterior, e para os quatro primeiros eixos factoriais que podem ser observados no Quadro 7.3.1.2.

Quadro 7.3.1.2. -Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para o conjunto solos totais-folha-raiz-NH₄Ac-pH

	F1	F2	F3	F4
CuS	0,88	-0,39	-0,15	-0,05
CuF	0,88	-0,16	-0,19	-0,04
CuR	0,83	-0,32	0,02	0,13
CuNh	0,75	0,65	0,06	-0,05
PbS	0,74	-0,41	-0,08	0,00
PbF	0,95	-0,15	-0,07	-0,04
PbR	0,27	-0,31	0,85	-0,06
PbNh	0,73	0,39	0,02	-0,31
ZnS	0,94	-0,19	-0,18	-0,10
ZnF	0,78	-0,21	0,28	-0,17
ZnR	0,74	-0,54	0,19	0,18
ZnNh	-0,04	-0,14	-0,32	-0,73
MnS	0,08	-0,10	-0,23	0,69
MnF	0,56	0,73	0,16	0,06
MnR	0,78	0,49	0,01	0,29
MnNh	0,75	0,65	0,07	0,03
FeS	0,64	-0,23	-0,49	0,15
FeF	0,93	-0,22	0,06	-0,02
FeR	0,09	-0,20	0,90	0,02
FeNh	0,74	0,66	0,07	-0,04
pH	-0,81	0,19	0,11	0,03

Bem correlacionados com o F1 estão as variáveis Cu, Fe, Mn, Pb, Zn nas folhas, Cu, Fe, Mn, Pb na fracção de troca do solo, o Cu, Fe, Pb e Zn totais nos solos, o Cu, Mn e Zn nas raízes, todas estas em oposição ao pH fortemente correlacionado negativamente com o eixo. Bem correlacionado positivamente com F2 está o Mn nas folhas e, o Cu, Mn e Fe na fracção de troca dos solos, em oposição ao Zn nas raízes das estevas. O F3 explica essencialmente as concentrações de Pb e Fe nas raízes das estevas, enquanto que o F4 explica o Mn total no solo em oposição ao Zn na fracção de troca.

A percentagem de explicação em cada um dos 21 eixos pode ser observada no Quadro 7.3.1.3, o qual mostra que os 4 primeiros eixos têm 84,22% de percentagem de

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

explicação da variabilidade contida na matriz dos dados. O F1 explica 51,57% dos dados e o F2 explica 15,88%.

Quadro 7.3.1.3.- % Explicação para o conjunto de todos os solos (Td) e das variáveis calculadas

	Td	
Comp	% EXP	% ACU
1	51,57	51,57
2	15,88	67,45
3	10,47	77,92
4	6,30	84,22
5	5,69	89,92
6	3,77	93,69
7	2,32	96,01
8	1,54	97,55
9	0,99	98,54
10	0,62	99,16
11	0,38	99,54
12	0,29	99,84
13	0,11	99,95
14	0,04	99,98
15	0,01	100,00
16	0,00	100,00
17	0,00	100,00

Cerca de 32,5% da variabilidade dos dados não foram explicados pelos dois primeiros eixos e, embora o F3 ainda contenha alguma informação, foi estudado em pormenor apenas o primeiro plano factorial, para que a informação fosse mais facilmente interpretável.

A Fig. 7.3.1.1. representa o 1º plano factorial do conjunto atrás referido.

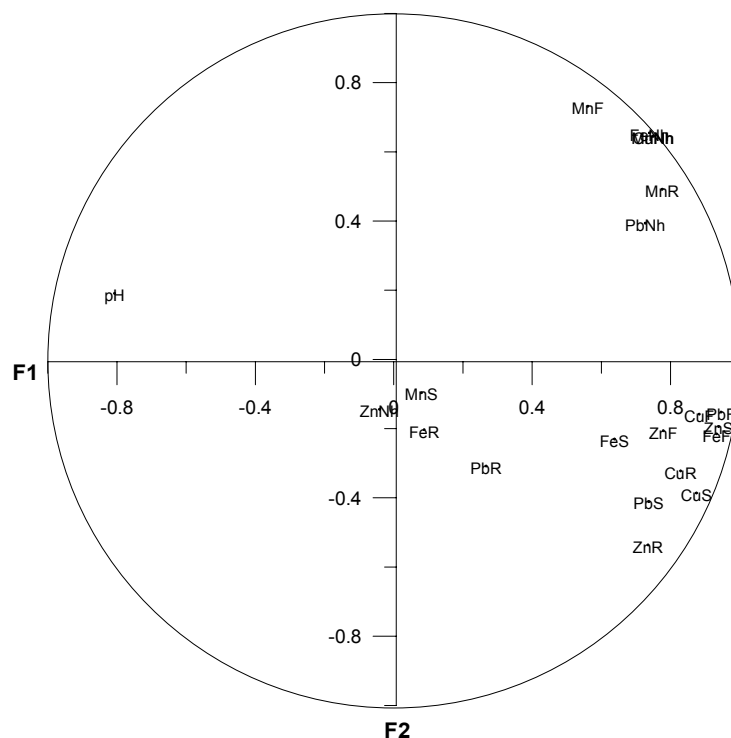


Fig. 7.3.1.1.- Representação do 1º Plano Factorial calculado a partir da ACP

As correlações mais importantes nestes conjuntos correspondem a dois conjuntos de variáveis em oposição relativamente a F2 e que são: MnNh, FeNh, MnF, MnR, PbNh com correlação positiva e, FeS, ZnF, CuF, PbF, ZnS, FeF, CuR, CuS, FeS, PbS, ZnR em oposição, no entanto em relação ao F1, estes dois conjuntos estão em oposição ao pH, o que parece ser um resultado importante.

À semelhança do que foi observado no comportamento destes elementos no sistema solo-planta do capítulo anterior, o meio com pH ácido, parece influenciar fortemente a mobilidade dos elementos e até a sua biodisponibilidade.

7.3.2. Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)

Foi feito o cálculo da AFC (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto de elementos referidos na alínea 7.3.1 acrescidos da variável litologia aqui designada por CVS e Flysch (Fly) na qual se designou a CVS com 1 e Fly com 0. Foi ainda dividido o conjunto dos 17 solos e plantas em quatro classes com a mesma frequência. Dada a natureza do cálculo na AFC, as variáveis a calcular aumentam substancialmente. Então,

para as várias classes designadas por números, onde o 1 corresponde à classe de teores mais baixos e 4 corresponde à classe de concentrações mais altas, começando pelo elemento químico e, associado ao elemento a letra S-solo, F-folha, R-raiz e N-AcNh4. Assim temos: CuS1, CuS2, CuS3, CuS4, CuF1, CuF2, CuF3, CuF4, CuR1, CuR2, CuR3, CuR4, CuN1, CuN2, CuN3, CuN4, PbS1, PbS2, PbS3, PbS4, PbF1, PbF2, PbF3, PbF4, PbR1, PbR2, PbR3, PbR4, PbN1, PbN2, PbN3, PbN4, ZnS1, ZnS2, ZnS3, ZnS4, ZnF1, ZnF2, ZnF3, ZnF4, ZnR1, ZnR2, ZnR3, ZnR4, ZnN1, ZnN2, ZnN3, ZnN4, MnS1, MnS2, MnS3, MnS4, MnF1, MnF2, MnF3, MnF4, MnR1, MnR2, MnR3, MnR4, MnN1, MnN2, MnN3, MnN4, FeS1, FeS2, FeS3, FeS4, FeF1, FeF2, FeF3, FeF4, FeR1, FeR2, FeR3, FeR4, FeN1, FeN2, FeN3, FeN4, pH1, pH2, pH3, pH4, Fly, CVS. As 2 últimas variáveis correspondem à litologia e são qualitativas. Visto que o número de variáveis é muito grande serão aqui apresentados apenas os resultados obtidos.

Os resultados do F1 mostram que estão bem correlacionados com este eixo as classes de teores mais altos de CuS, CuF, CuR e CuN, PbS, PbF, PbN, ZnS, ZnF, ZnR, FeS, FeF, FeN, a classe mais baixa de pH e ainda, a variável litológica CVS. Com o F2 estão correlacionadas as 3ª classes de: CuS, CuF, CuN, PbS, PbF, PbN, ZnS, FeF a classe mais alta de PbR, ZnN e a classe mais alta de pH. O F4 é bem explicado pela classe mais alta de Mn extração total nos solos em oposição à classe mais alta de pH.

O Quadro 7.3.2.1. mostra as percentagens de explicação em 9 eixos factoriais.

Quadro 7.3.2.1. – Representação das percentagens de explicação para os eixos

Comp	% EXP	% ACU
1	34,39	34,39
2	15,53	49,92
3	10,13	60,05
4	8,40	68,44
5	6,67	75,12
6	6,66	81,77
7	4,07	85,84
8	3,80	89,64
9	2,94	92,58

Como se pode observar a percentagem de explicação para os primeiros 4 eixos é de 68,44%, sendo no primeiro eixo de 34,39%.

Com o objectivo de agrupar as variáveis (elementos químicos nas folhas e raízes da planta ou solo análise total ou fracção de troca) foram projectados os 2 primeiros eixos da AFC, que podem ser observados no gráfico da Fig. 7.3.2.1.

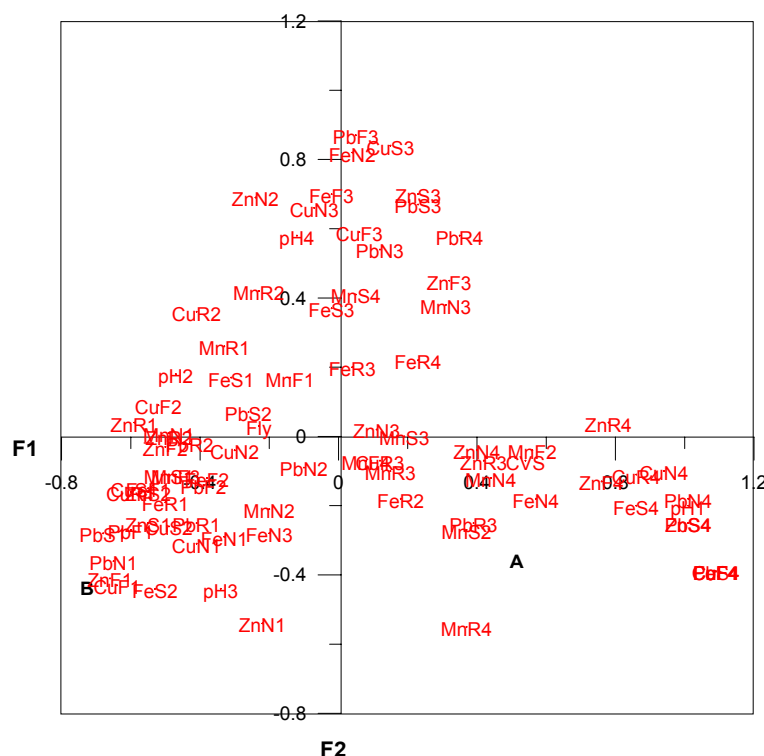


Fig. 7.3.2.1.- Representação dos eixos factoriais de correspondência que compõem o 1º plano factorial

Se considerarmos as coordenadas com valores superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 conseguimos observar um conjunto interessante que vem reforçar o que foi observado no cálculo de ACP, ou seja, estão bem correlacionadas com o eixo 1 as variáveis: CuN4, CuR4, CuS4, FeN4, FeS4, PbS4, PbN4, PbF4, ZnF4, ZnR4, ZnS4, CVS e pH1 isto é, as concentrações mais elevadas dos elementos químicos estudados e o CVS relacionados com os mais baixos valores de pH. Em oposição a este conjunto observam-se as variáveis correspondentes às classes de concentrações mais baixas e médias dos elementos químicos com os valores médios de pH.

Numa tentativa de obter grupos bem definidos de amostras, com o resultado destes factores resumidos pela AFC fez-se a sua CAH (PEREIRA & SOUSA, 1991) usando os 2 primeiros eixos factoriais, com a distância euclidiana como medida de dissimilitude. Com uma distância de corte de 0,50 definiram-se 3 grupos como se pode observar na Fig 7.3.2.2.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

COEFICIENTE DE CORTE=0,50

NUMERO DE GRUPOS= 3

Grupo Individuos

A 11A 42A 77A 174A 175A 176A 187A 190A
B 79A 82A 87A 111A 114A
C 113A 115A 145A 146A

Fig. 7.3.2.2. – Resultados da análise grupal com 0,50 como distância de corte

A projecção dos grupos definidos da classificação em função dos primeiros eixos da AFC pode ser observada na Figura 7.3.2.3.

Os resultados aqui obtidos permitem agrupar as amostras com o significado de localização relativamente às explorações mineiras passadas ou presente. Assim, o grupo A que no gráfico se apresenta do lado negativo do F1 corresponde a um grupo de amostras com baixos teores nos elementos, o grupo C, que se posiciona positivamente no F1, em oposição ao grupo atrás referido, corresponde a amostras com altos teores, o B corresponde a um grupo de teores intermédios.

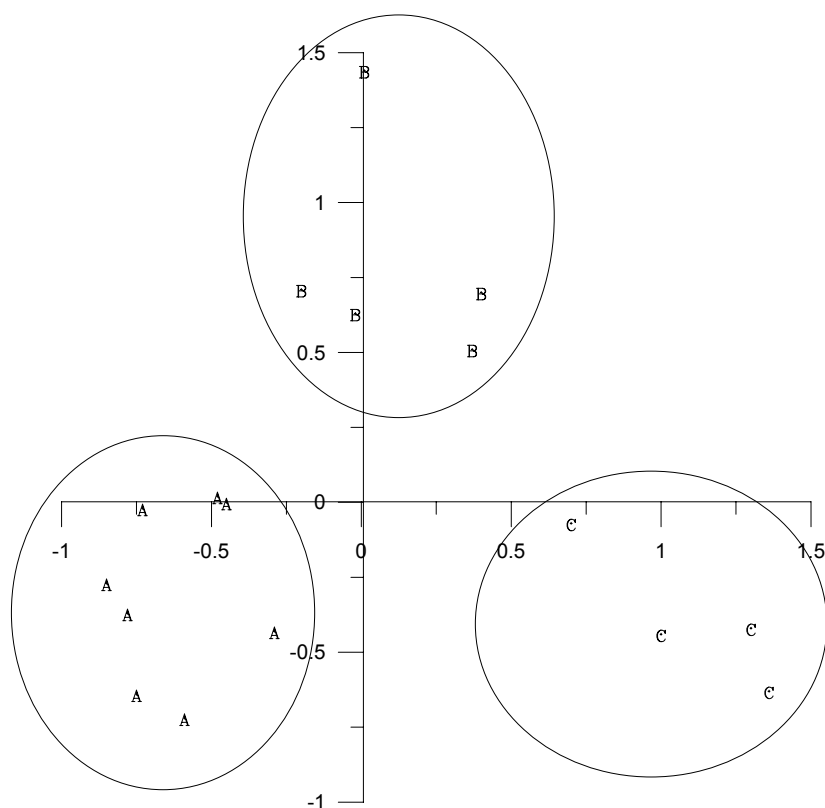


Fig. 7.3.2.3.- Representação dos grupos calculados para uma distância de corte de 0,5 pela Classificação Ascendente Hierárquica

As amostras do grupo A são as mais afastadas dos locais de exploração. O grupo B correspondente ao grupo intermédio de amostras presentes nas formações do Flysch mas que apresentam teores intermédios. O grupo C representa as amostras mais próximas dos locais de exploração recente, situadas no CVS e com os teores mais elevados tanto nas raízes como nas folhas e nos solos tanto na fracção de troca como na análise total.

Assim, para relacionar melhor as amostras com os grupos onde se encontram e com os teores dos elementos nas folhas, raízes e solo onde as plantas se desenvolveram, foram projectados no mapa da Figura 7.3.2.4 com a geologia, a localização das antigas minas e exploração actual, onde se representa a localização das amostras pelo símbolo correspondente ao grupo a que pertencem.

Observa-se que, na proximidade da mina de Brancanes os teores dos elementos não foram muito altos nas plantas nem nas fracções de troca, o que significa que, a proximidade à exploração não corresponde aparentemente, uma disponibilidade que permita a absorção dos elementos por parte da planta, nem que os mesmos metais estivessem em posição de ser assimilados. Nesta área os solos têm pH entre 5,5 e 6,5 e, as concentrações dos elementos nas estevas tanto nas folhas como nas raízes encontram-se entre os mais baixos das quatro classes consideradas, para os cinco elementos considerados, excepto o Mn nas folhas, e o Fe na fracção de troca do solo. Relativamente às outras minas com excepção de Neves Corvo, as amostras encontram-se no grupo intermédio B (com teores intermédios). Este grupo pode ter mistura de várias situações não sendo um grupo sobre o qual se devam tirar muitas conclusões.

No grupo C, onde se encontram as amostras mais próximas da mina de Neves Corvo, os teores mais altos dos elementos tanto nas folhas e raízes, como na fracção de troca dos solos, estão associados aos valores de pH mais baixos e às formações do CVS. Provavelmente a constante remobilização de materiais leva a que estejam permanentemente a ocorrer reacções químicas.

Os resultados obtidos apesar de importantes devem ser confirmados com um número maior de indivíduos, para que o tratamento estatístico efectuado seja eficiente.

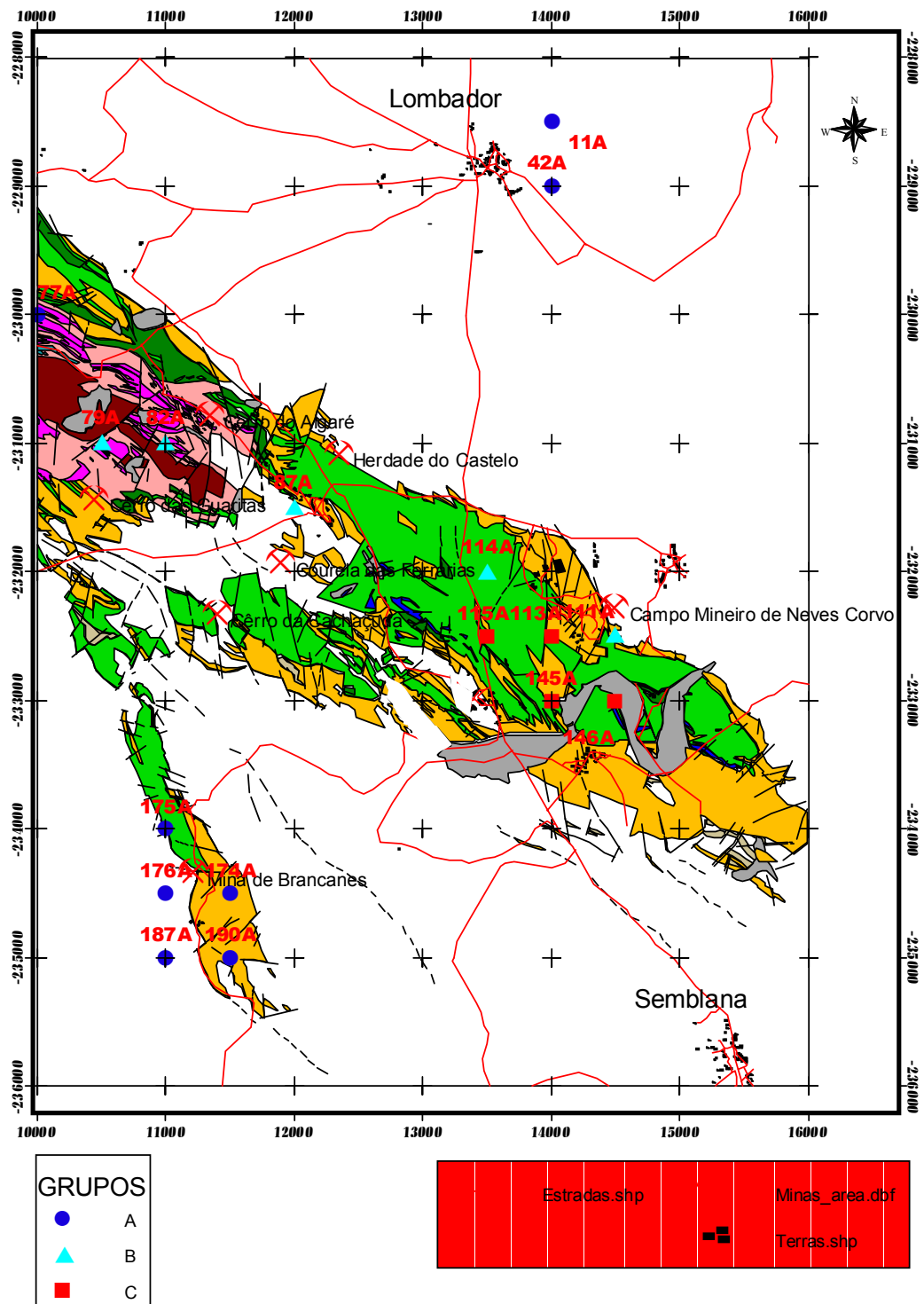


Fig. 7.3.2.4.- Cartografia dos grupos de amostras agrupados na CAH. A- classes mais baixas, pH mais alto; B-classes intermédias, pH intermédio; C-classes mais altas, pH mais baixo.

Este grupo poderia contribuir para a definição de um *Índice de Acumulação dos Metais*, relacionado com os outros dois grupos de concentrações mais baixas e pH mais alto.

Concluí-se então que, existem factores condicionantes junto a Neves Corvo que nos permitiram determinar um grupo relacionado com a exploração do recurso. No entanto, a sua aplicação a explorações antigas, tanto em plantas como em solos já não é tão nítida. Aparentemente, a reactividade dos materiais sejam eles remobilizados na exploração do recurso ou, na escombreira, parece ser o factor que mais condiciona, neste caso, a disponibilidade.

Como trabalho futuro e, para confirmar estas suposições, seria importante colher um número maior de amostras orientadas para este fim, nas proximidades das minas e numa zona de referência.

No entanto, e para tentar confirmar estes resultados será feito em seguida um tratamento estatístico semelhante no mesmo conjunto de amostras deste estudo mas para determinar o comportamento dos elementos químicos nas fracções parciais dos solos.

7.4 ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE EXTRACÇÕES PARCIAIS E pH DOS SOLOS

À semelhança do ponto 7.3 o número de amostras é menor que o número de variáveis o que confere ao estudo alguma fragilidade. No entanto, dada a relevância da informação contida nas fracções separadas do solo, e ainda o pH e da concentração, praticamente nos mesmos locais do estudo anterior, achou-se importante fazer o mesmo estudo, procurando relacionar esta informação com o pH e as concentrações de CuNh, CuMn, CuFn, CuMO, CuFc, CuLT, PbNh, PbMn, PbFn, PbMO, PbFc, PbLT, ZnNh, ZnMn, ZnFn, ZnMO, ZnFc, ZnLT, FeNh, FeMn, FeFn, FeMO, FeFc, FeLT, MnNh, MnMn, MnFn, MnMO, MnFc, MnLT. As duas primeiras letras das variáveis correspondem ao elemento analisado e as duas últimas a: fracção de troca designada por Nh; óxidos de Mn designados por- Mn; Fe não cristalino com a designação – Fn; matéria orgânica, designada – MO; no Fe cristalino, designado - Fc; Fe livre total – LT e, o pH do solo.

O conjunto de elementos analisados nas extracções parciais, será seguidamente tratado através de ACP, para 15 amostras de solo e cinco elementos Cu, Fe, Mn, Pb, Zn, nas fracções analisadas.

A distribuição destas 15 amostras na área de estudo encontra-se na Figura 7.4.

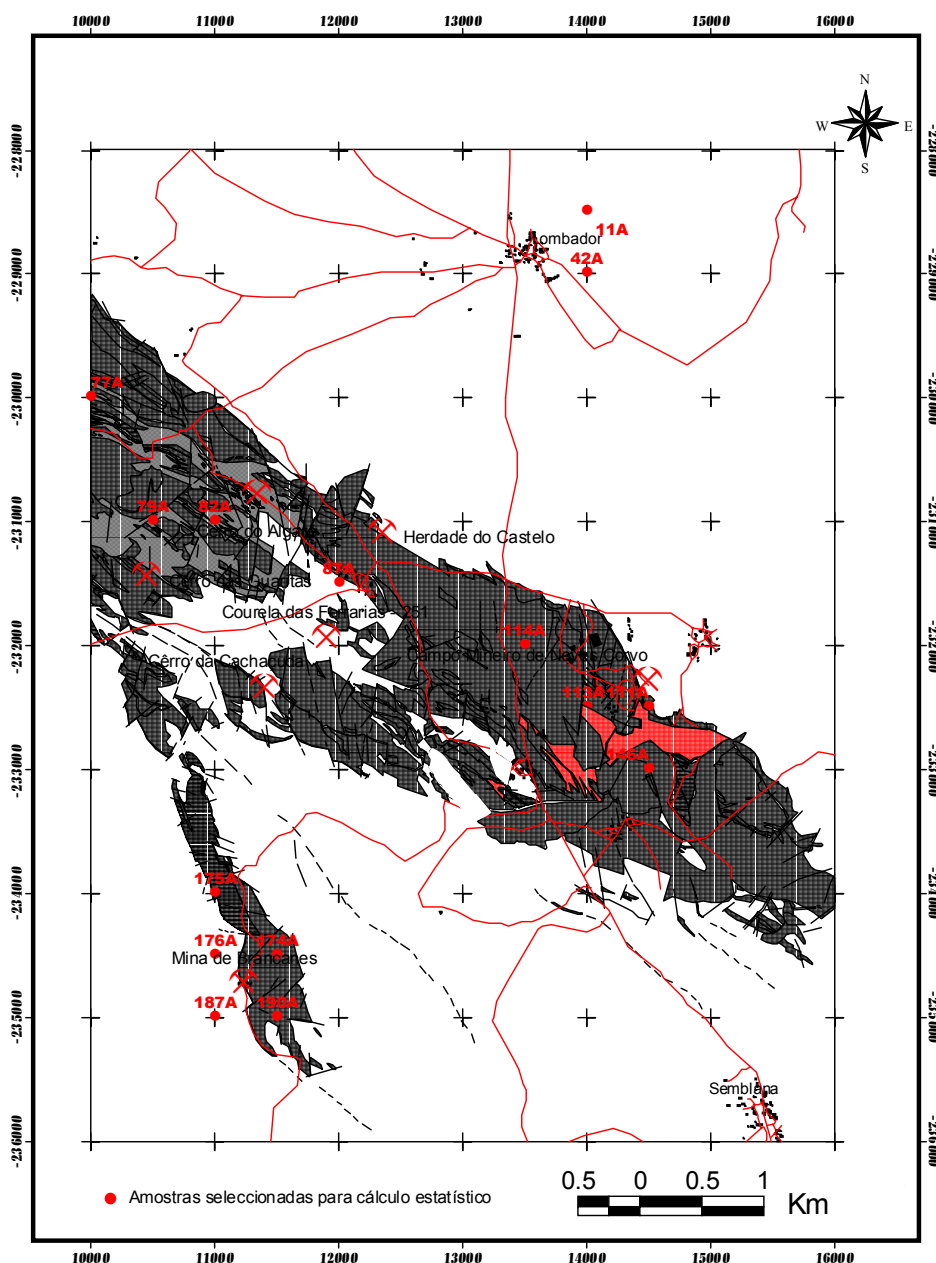


Fig. 7.4 –Localização das amostras com extração parcial dos elementos, utilizadas no cálculo estatístico

7.4.1. Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)

Os pares aqui apresentados representam as concentrações das 29 variáveis de extracções analisadas parcialmente, mais o pH dos solos no sentido de estudar a relação entre grupos de amostras com características semelhantes, sendo as variáveis: CuNh, CuMn, CuFn, CuMO, CuFc, CuLT, PbNh, PbMn, PbFn, PbMO, PbFc, PbLT, ZnNh, ZnMn, ZnFn, ZnMO, ZnFc, ZnLT, FeNh, FeMn, FeFn, FeMO, FeFc, FeLT, MnNh, MnMn, MnFn, MnMO, MnFc, MnLT e pH. Foi verificada a significância das correlações

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

para $p < 0.05$ que podem ser observadas na matriz de correlações presente no ANEXO 16. As correlações superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 podem ser observadas no Quadro 7.4.1.1.

Quadro 7.4.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a -0,5 das concentrações extraídas para cada análise parcial

Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr
CuNh/CuMn	0,89	CuFn/ZnFn	0,65	PbNh/ZnMO	0,88	ZnFn/MnNh	0,59
CuNh/CuFn	1,00	CuFn/ZnMO	0,73	PbNh/FeNh	0,79	ZnFn/pH	-0,70
CuNh/CuLT	0,59	CuFn/FeNh	1,00	PbNh/FeMn	0,91	ZnMO/FeNh	0,68
CuNh/PbNh	0,80	CuFn/FeMn	0,94	PbNh/FeMO	0,67	ZnMO/FeMn	0,89
CuNh/PbFc	0,58	CuFn/FeMO	0,91	PbNh/MnNh	0,79	ZnMO/FeMO	0,63
CuNh/PbLT	0,54	CuFn/MnNh	0,99	PbNh/pH	-0,69	ZnMO/FeLT	0,52
CuNh/ZnMn	0,65	CuFn/pH	-0,73	PbMn/PbFc	0,53	ZnMO/MnNh	0,67
CuNh/ZnFn	0,61	CuMO/CuLT	0,66	PbFc/PbLT	0,94	ZnMO/pH	-0,75
CuNh/FeNh	1,00	CuMO/PbMn	0,54	PbFn/ZnFn	0,52	ZnFc/ZnLT	0,97
CuNh/FeMn	0,93	CuMO/ZnMn	0,59	PbFc/ZnMn	0,68	ZnFc/MnMn	0,57
CuNh/FeMO	0,92	CuMO/ZnFn	0,61	PbFc/ZnFn	0,54	ZnLT/FeFn	0,52
CuNh/MnNh	0,99	CuMO/ZnMO	0,53	PbFc/ZnMO	0,70	ZnLT/MnMn	0,62
CuNh/pH	-0,71	CuFc/CuLT	0,77	PbFc/FeNh	0,57	FeNh/FeMn	0,92
CuMn/CuFn	0,90	CuFc/ZnMn	0,61	PbFc/FeMn	0,70	FeNh/MnNh	0,99
CuMn/CuLT	0,87	CuFc/ZnFn	0,70	PbFc/FeMO	0,55	FeNh/pH	-0,70
CuMn/PbNh	0,93	CuFc/ZnMO	0,64	PbFc/MnNh	0,59	FeMn/FeMO	0,84
CuMn/PbFc	0,69	CuLT/PbNh	0,87	PbLT/ZnFn	0,66	FeMn/MnNh	0,90
CuMn/PbLT	0,59	CuLT/PbFc	0,63	PbLT/ZnMO	0,55	FeMn/pH	-0,83
CuMn/ZnMn	0,91	CuLT/PbLT	0,55	PbLT/FeNh	0,54	FeMO/MnNh	0,92
CuMn/ZnFn	0,88	CuLT/ZnMn	0,90	PbLT/FeMn	0,57	FeMO/pH	-0,73
CuMn/ZnMO	0,92	CuLT/ZnFn	0,96	PbLT/MnNh	0,57	FeFc/FeLT	0,92
CuMn/FeNh	0,88	CuLT/ZnMO	0,96	ZnMn/ZnFn	0,89	MnNh/pH	-0,67
CuMn/FeMn	0,98	CuLT/FeNh	0,58	ZnMn/ZnMO	0,91	MnMn/MnMO	0,77
CuMn/FeMO	0,77	CuLT/FeMn	0,81	ZnMn/FeNh	0,63	MnFn/MnFc	0,88
CuMn/MnNh	0,86	CuLT/MnNh	0,57	ZnMn/FeMn	0,87	MnFn/MnLT	0,97
CuMn/pH	-0,82	CuLT/pH	-0,68	ZnMn/FeMO	0,52	MnFc/MnLT	0,96
CuFn/CuLT	0,63	CuLT/PbFn	0,66	ZnMn/MnNh	0,61		
CuFn/PbNh	0,83	PbNh/PbFc	0,58	ZnMn/pH	-0,79		
CuFn/PbFc	0,59	PbNh/PbLT	0,81	ZnFn/ZnMO	0,93		
CuFn/PbLT	0,57	PbNh/ZnMn	0,83	ZnFn/FeNh	0,60		
CuFn/ZnMn	0,68	PbNh/ZnFn	0,92	ZnFn/FeMn	0,82		

As frações de troca do Cu, Pb, Mn e Fe segundo o que se observa no Quadro 7.4.1.1. variam em relação inversa com os valores de pH, estando portanto relacionados com os teores de pH mais baixos. Com o pH está também relacionado o Cu e Zn nos óxidos de Mn e Fe, o Cu no Fe livre total e ainda o Zn e Fe na matéria orgânica.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Foi feito o cálculo da ACP (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto referido na alínea anterior e, os quatro primeiros eixos factoriais constam do Quadro 7.4.1.2.

Quadro 7.4.1.2. -Representação dos 4 primeiros eixos factoriais para o conjunto de extracções parciais

	F1	F2	F3	F4
CuNh	0,88	-0,34	0,30	0,01
CuMn	0,99	-0,03	-0,02	-0,04
CuFn	0,90	-0,30	0,27	0,04
CuMO	0,30	0,68	-0,60	0,05
CuFc	0,40	0,62	-0,62	-0,04
CuLT	0,89	0,29	-0,31	0,00
PbNh	0,94	0,04	-0,05	0,18
PbMn	0,24	0,70	-0,03	0,11
PbFn	0,41	0,17	0,21	0,61
PbMO	-0,00	0,52	-0,18	0,24
PbFc	0,70	0,09	-0,03	0,08
PbLT	0,63	0,19	0,18	0,59
ZnNh	0,01	0,25	-0,38	-0,23
ZnMn	0,90	0,16	-0,27	-0,05
ZnFn	0,89	0,24	-0,29	0,09
ZnMO	0,94	0,19	-0,18	-0,08
ZnFc	-0,19	-0,50	-0,40	0,36
ZnLT	0,04	-0,54	-0,40	0,39
FeNh	0,87	-0,35	0,31	0,01
FeMn	0,98	-0,16	0,01	-0,02
FeFn	0,39	-0,42	-0,29	0,33
FeMO	0,79	-0,42	0,36	-0,12
FeFc	0,28	0,48	0,18	-0,42
FeLT	0,47	0,32	0,07	-0,30
MnNh	0,87	-0,29	0,37	0,07
MnMn	0,03	-0,26	-0,38	0,74
MnFn	-0,10	0,48	0,48	0,53
MnMO	-0,33	-0,19	-0,43	0,68
MnFc	-0,13	0,51	0,64	0,39
MnLT	-0,10	0,54	0,59	0,45
pH	-0,81	0,19	0,10	0,32

Bem correlacionados com o F1 estão as variáveis Cu, Pb, Fe e Mn da fracção de troca, Cu, Zn e Fe da fracção óxidos de Mn, Cu e Zn da fracção Fe não cristalino, Cu, Pb e Fe, da fracção Fe livre total, Zn e Fe da fracção matéria orgânica, todos estes, em oposição ao pH. Bem correlacionado com F2 está o Cu associado à matéria orgânica e à fracção do Fe cristalino, o Pb à fracção dos óxidos de Mn e da matéria orgânica e, à fracção Fe cristalino, todos estes em oposição à fracção Fe não cristalino e ao Zn da fracção Fe cristalino e da fracção Fe livre total.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

A percentagem de explicação, em cada um dos 21 eixos pode ser observada no Quadro 7.4.1.3, o qual mostra que os 4 primeiros eixos têm 71,28% de percentagem de explicação da variabilidade contida na matriz dos dados. O F1 explica 40,27% dos dados e, o F2 explica 14,53% dos dados.

Quadro 7.4.1.3. - % Explicação para o conjunto de amostras e de variáveis calculadas

Comp	% EXP	% ACU
1	40,27	40,27
2	14,53	54,80
3	11,52	66,32
4	10,69	77,01
5	8,17	85,18
6	4,44	89,62
7	3,23	92,84
8	2,70	95,54
9	2,01	97,55
10	1,09	98,64
11	0,71	99,36
12	0,42	99,78
13	0,15	99,93
14	0,07	100,00

Cerca de 45,2% dos dados não foram explicados pelos dois primeiros eixos, no entanto, da observação do cálculo factorial verificou-se que a interpretação das correlacões dos F3 e F4 não era muito explícita. Por isso, foi feita AFC e CAH apenas do primeiro plano factorial. O círculo de correlação dos dois primeiros eixos é apresentado na Fig. 7.4.1.1.

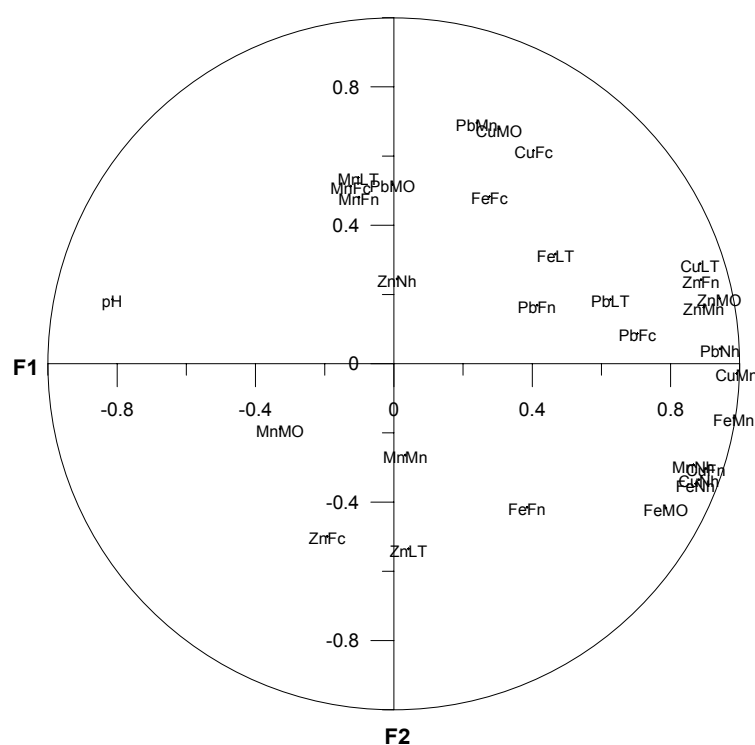


Fig 7.4.1.1.- Representação do 1º Plano Factorial calculado por ACP

Estes identificam essencialmente dois grupos: MnLt, MnFc, MnFn, PbMn, PbMO, CuFc e FeFc correlacionados positivamente com o F2 em oposição a ZnFc e ZnLt e, o grupo PbLt, ZnFn, CuLt, PbNh, ZnMO, CuMn, ZnMn, FeMn, PbFc, FeMO, MnNh, CuFn, FeNh, CuNh bem correlacionado positivamente com o F1, em oposição ao pH no mesmo eixo.

7.4.2. Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC)

Para obter informações mais detalhadas relativamente ao primeiro plano factorial, foi feito o cálculo da AFC (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto de elementos referidos na alínea 7.4.1 acrescidos da variável litologia.

Para efectuar este cálculo foi ainda dividido o conjunto dos 15 solos em classes com a mesma frequência tentando subdividir os dados em quatro classes. A litologia à semelhança de anteriores cálculos de AFC, foi designada por CVS e Flysch (Fly) na qual o CVS foi atribuído o valor 1 e o Fly consta com valor 0.

As variáveis a calcular são designadas como na ACP seguidas de números designando as classes. Assim, a fracção de troca é aqui designada com N; óxidos de Mn por M; óxidos de Fe não cristalino por F; matéria orgânica O; óxidos de Fe livre cristalino por c; Fe livre total por L, sendo estas: CuN1, CuN2, CuN3, CuN4, CuM1, CuM2, CuM3, CuF1, CuF2, CuF3, CuF4, CuO1, CuO2, CuO3, CuO4, Cuc1, Cuc2, Cuc3, Cuc4, CuL1, CuL2, CuL3, CuL4, PbN1, PbN2, PbN3, PbN4, PbM1, PbM2, PbM3, PbM4, PbF1, PbF2, PbF3, PbF4, PbO1, PbO2, PbO3, PbO4, Pbc1, Pbc2, Pbc3, Pbc4, PbL1, PbL2, PbL3, PbL4, ZnN1, ZnN2, ZnN3, ZnN4, ZnM1, ZnM2, ZnM3, ZnM4, ZnF1, ZnF2, ZnF3, ZnF4, ZnO1, ZnO2, ZnO3, ZnO4, Znc1, Znc2, Znc3, ZnL1, ZnL2, ZnL3, ZnL4, FeN1, FeN2, FeN3, FeN4, FeM1, FeM2, FeM3, FeM4, FeF1, FeF2, FeF3, FeF4, FeO1, FeO2, FeO3, FeO4, Fec1, Fec2, Fec3, Fec4, FeL1, FeL2, FeL3, FeL4, MnN1, MnN2, MnN3, MnN4, MnM1, MnM2, MnM3, MnM4, MnF1, MnF2, MnF3, MnF4, MnO1, MnO2, MnO3, MnO4, Mnc1, Mnc2, Mnc3, MnL1, MnL2, MnL3, MnL4, pH1, pH2, pH3, pH4, Fly, CVS. As 2 últimas variáveis são qualitativas. Visto que, o número de variáveis é muito grande serão aqui apresentados os resultados obtidos.

Os resultado de F1 mostram que estão bem correlacionados com este eixo os teores mais altos das fracções de troca do Cu, Pb e Fe e intermédios de Mn, os teores mais altos de Cu, Zn e Fe presentes nos óxidos de Mn, os teores intermédios e altos de Cu, Zn e Fe presentes no Fe não cristalino, os teores mais altos de Cu, Pb e Zn presentes na matéria orgânica, teores mais altos de Cu e Pb presentes no Fe cristalino, os teores mais altos de Cu, Pb e Fe no Fe livre total, os valores mais baixos de pH e, as litologias associadas ao CVS, todas estas variáveis em oposição aos teores baixos de Cu, Pb e de Fe não cristalino, teores baixos de Cu e Pb na matéria orgânica, bem como, valores intermédios de pH. Com F2 estão correlacionadas CuN4, CuM3, CuF4, ZnO4, FeM4 em oposição a CuM2, CuF3, CuO3, Znc2, ZnL2, FeN2, FeF3, FeO1, Fec4, MnO4, MnL4 e pH3.

Observa-se então um grupo de extracções bem correlacionadas com as amostras que se encontram mais próximas da Mina de Neves Corvo e que apresentam as concentrações mais elevadas em algumas das extracções de certos elemento. Este grupo é referente às amostras 113 e 146 que corresponde às correlações mais altas de fracção de troca do Cu, Fe, mais altas de matéria orgânica de Zn e Pb, mais altas nos óxidos de Mn para o Fe e Zn e mais baixas de pH, correspondendo estas ainda às formações do CVS com

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

elevada correlação também associada a este grupo. O Quadro 7.4.2.1 mostra as percentagens de explicação em nove eixos factoriais.

Quadro 7.4.2.1. – % de Explicação para os eixos da AFC

Comp	% EXP	% ACU
1	24,98	24,98
2	16,38	41,36
3	12,49	53,85
4	9,40	63,25
5	7,66	70,91
6	6,45	77,37
7	5,20	82,57
8	4,26	86,83
9	3,38	90,22

Como se pode observar a percentagem de explicação para os primeiros 2 eixos é de 41,36%, sendo no primeiro eixo de 24,98% apenas. A Fig. 7.4.2.1. representa o primeiro plano factorial de AFC.

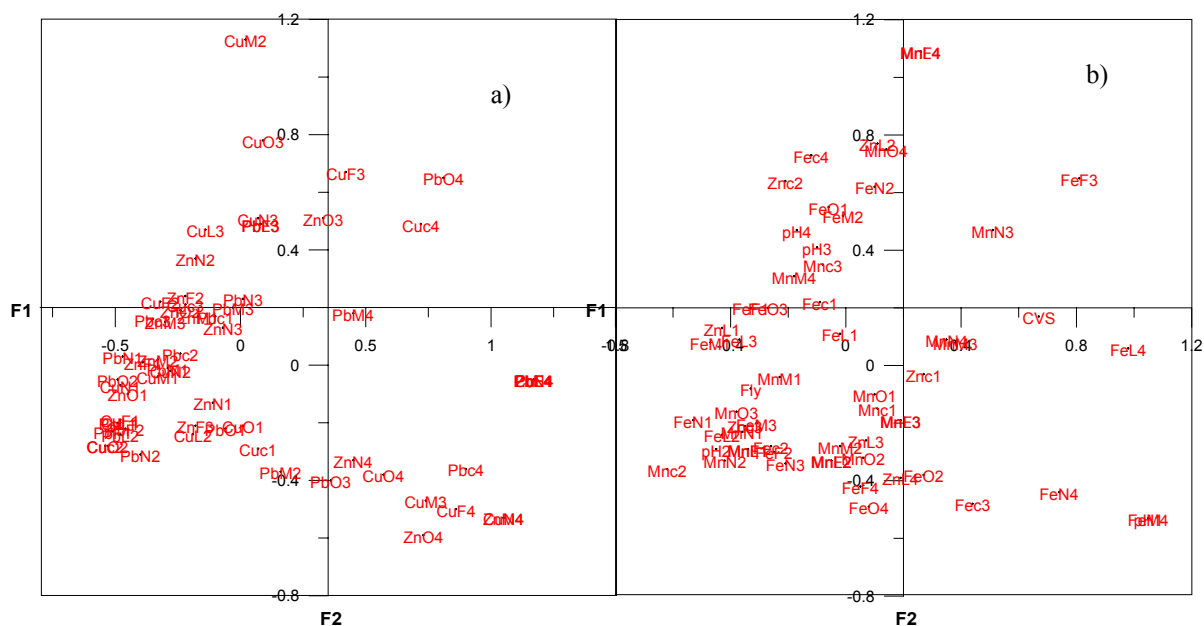


Fig. 7.4.2.1.- Representação do 1º Plano factorial

A observação dos gráficos a) e b) representativos das associações de variáveis, mostram como agrupamento mais relevante do ponto de vista da relação com as mineralizações e bem correlacionado com o F2, as mais altas concentrações de Cu nas fracções: de troca, matéria orgânica, óxidos de manganês, ferro não cristalino; o Fe na fracção de troca, na matéria orgânica, cristalino e não cristalino; o intermédio de Pb na matéria orgânica; as concentrações mais elevadas de Zn nos óxidos de manganês e no

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Ferro livre total e os valores mais baixos de pH. Em oposição observam-se as concentrações intermédias de Cu nas fracções: de troca, da matéria orgânica, de óxidos de manganês, de ferro não cristalino e cristalino; concentrações intermédias de Mn nos óxidos de ferro não cristalino e livre total; concentrações intermédias de Pb nas fracções: da matéria orgânica, do ferro livre não cristalino e do ferro livre total. Correlacionado com o F1 está o CVS e as concentrações mais elevadas de Fe livre total e de Cu e Pb no ferro livre total e as concentrações mais altas de Pb no ferro não cristalino e na fracção de troca em oposição ao Flysch e as concentrações mais baixas e intermédias de todas as variáveis e pH.

À semelhança dos anteriores conjuntos de dados efectuou-se uma CAH (PEREIRA & SOUSA, 1991) com objectivo de classificar as amostras.

Partindo do quadro inicial da AFC determinaram-se grupos para uma distância de corte de 0,5 definindo assim três grupos. A composição dos grupos obtidos da CAH pode ser observada no Quadro da Fig. 7.4.2.2.

COEFICIENTE DE CORTE= 0,50

NUMERO DE GRUPOS= 3

Grupo	Individuos
	A 11A 42A 79A 111A 114A 174A 175A 176A 187A 190A
B	77A 82A 87A
C	113A 146A

Fig. 7.4.2.2. – Resultados da análise grupal com o 0,50 como distância de corte

O grupo A representa as amostras que representam as classes mais baixas das extracções excepto, o Cu (CUO4) na matéria orgânica, o Zn na fracção disponível (ZnN4) e o Fe livre total ZnL4, representando as amostras de solos presentes no Flysch.

O grupo B é constituído por amostras das classes intermédias a altas excepto, o Fe na matéria orgânica FeO1 e amostras que correspondem às que se encontram no CVS junto às mineralizações antigas a NW da área.

O grupo C representa duas amostras que se encontram nas proximidades da Mina de Neves Corvo com os teores mais elevados em Cu na fracção disponível, na fracção Fe não cristalino, e livre total, entre outras características representa também os valores de pH mais baixos.

A representação gráfica dos grupos pode ser observada na Figura 7.4.2.3.

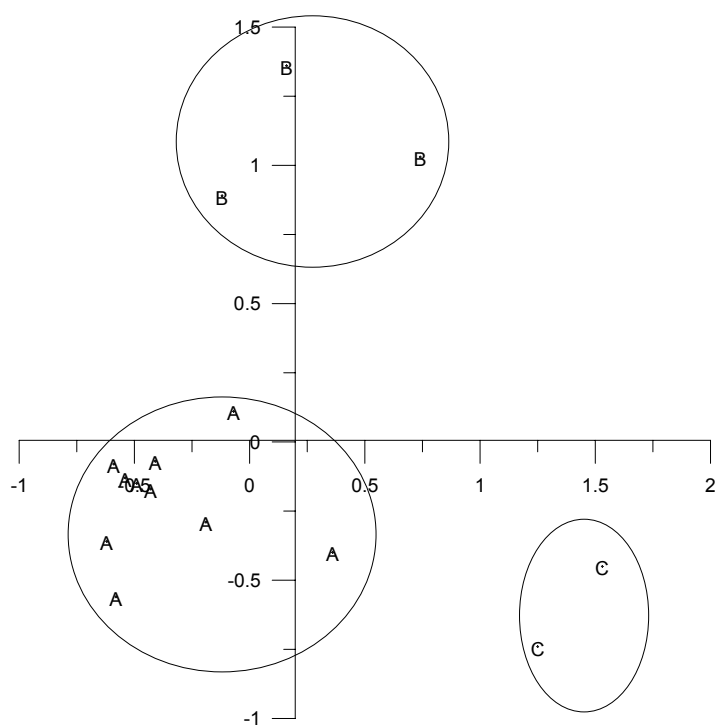


Fig. 7.4.2.3. -Representação dos grupos calculados para uma distância de corte de 0,5 pela Classificação Ascendente Hierárquica

Assim, e à semelhança do que foi elaborada para a selecção de amostras de solos e plantas estudadas na alínea 7.3, a cartografia dos conjuntos obtidos da CAH, está representada na Figura 7.4.2.4.

O comportamento dos grupos definidos a partir da CAH apresenta grandes semelhanças com os grupos definidos no conjunto de solos de extracção total e da fracção de troca, bem como das folhas e raízes das estevas.

O que reforça a ideia de que é a área mineira de Neves Corvo que se apresenta mais favorável à assimilação dos elementos, neste caso em especial, do Cu por parte das plantas.

O comportamento dos elementos parcialmente extraídos nas várias fracções, relacionados com as concentrações encontradas nas estevas nos mesmos locais, é aqui reforçada pela análise destes dois conjuntos de dados das alíneas 7.3 e 7.4. Salienta-se no entanto o facto de que estas conclusões baseadas nas metodologias estatísticas aqui aplicadas têm validade relativa devido ao reduzido número de indivíduos.

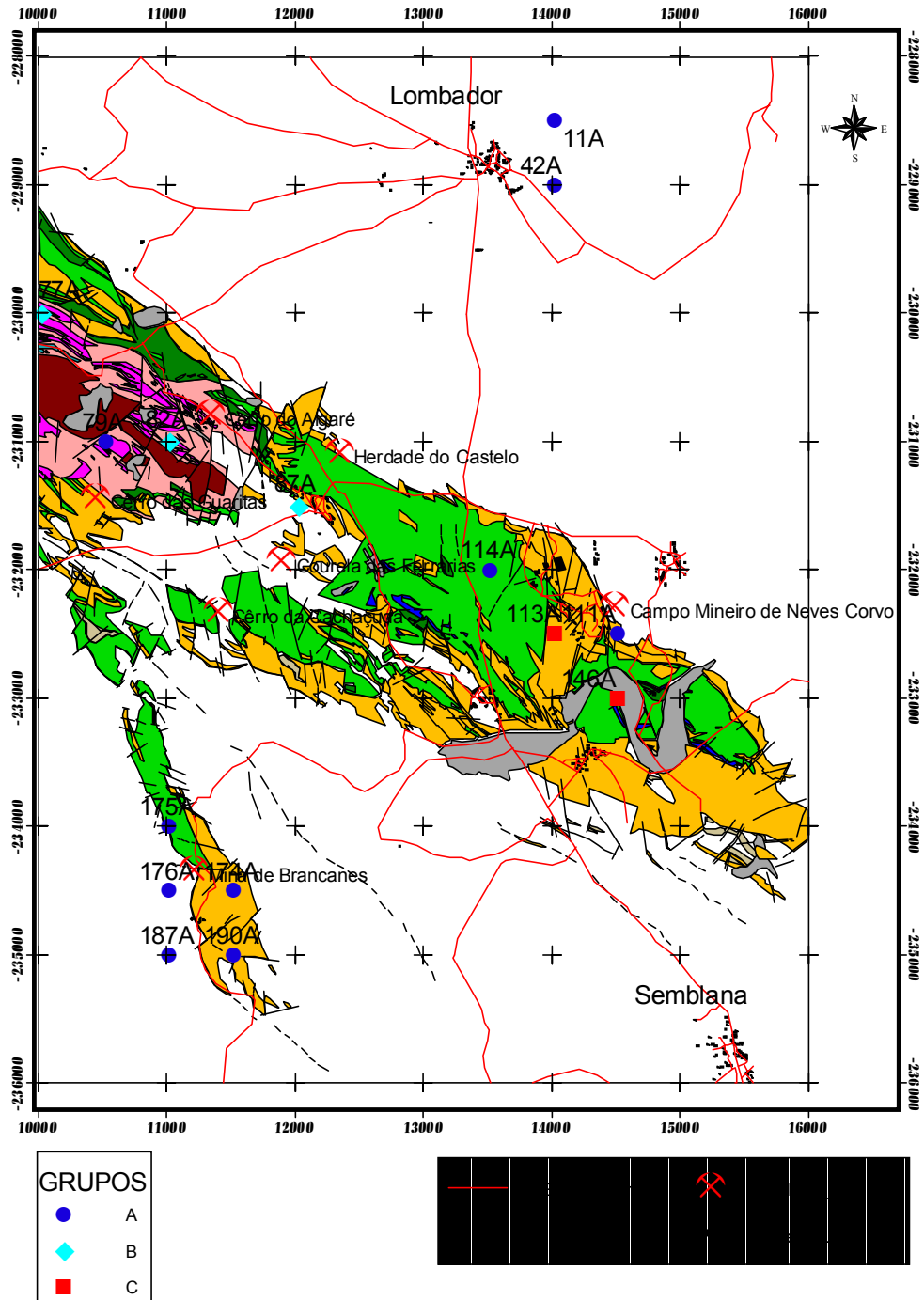


Fig. 7.4.2.4.- Cartografia dos agrupamentos da CAH. A- classes mais baixas, pH mais alto; B-classes intermédias, pH intermédio; C-classes mais altas, pH mais baixo

7.5 ANÁLISE COMPARATIVA DE ELEMENTOS QUÍMICOS NOS SEDIMENTOS

O comportamento dos elementos presentes nos sedimentos amostrados nos locais indicados na Figura 7.5, foi estudado para definir grupos de elementos com características semelhantes.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

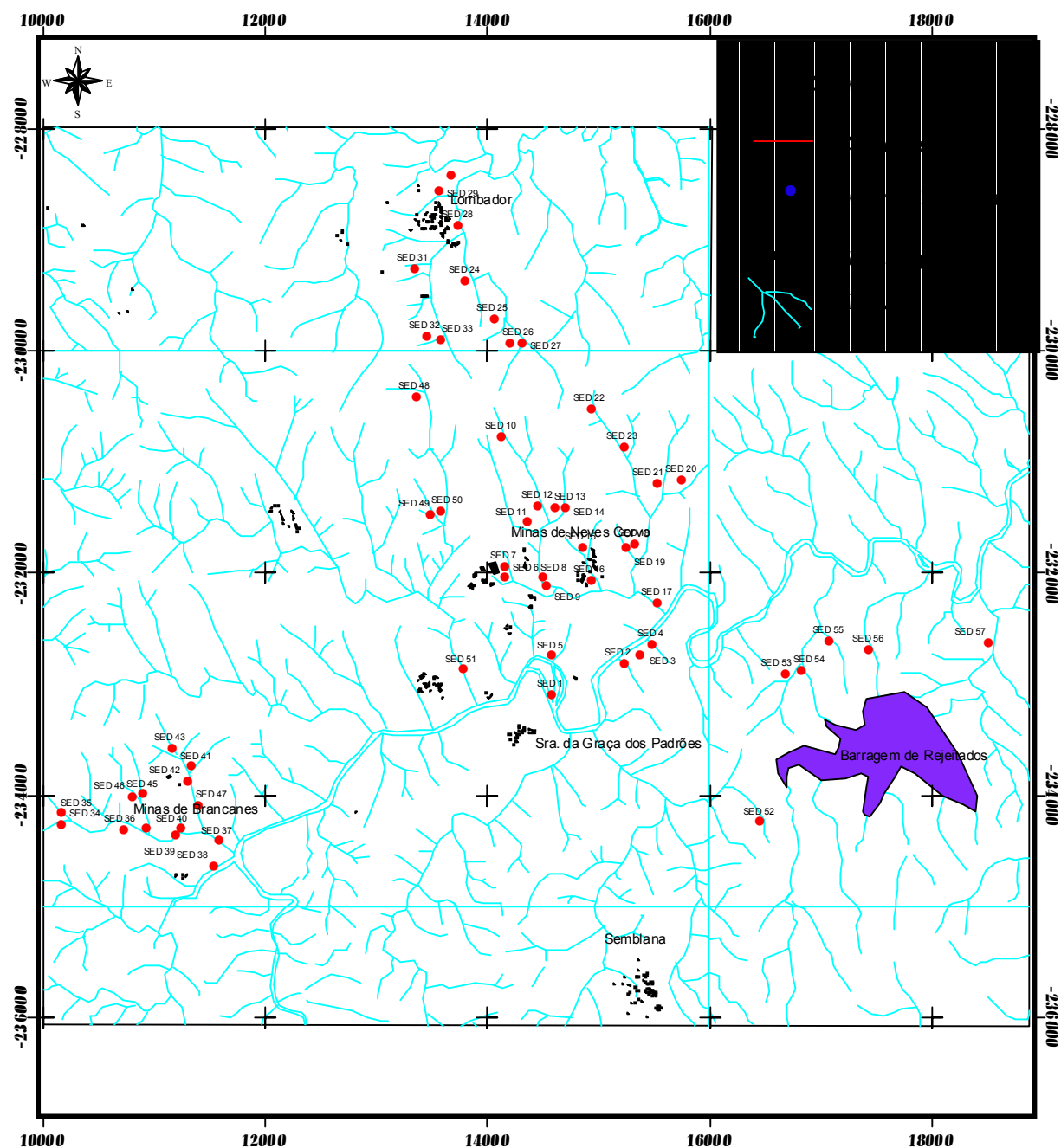


Fig. 7.5- Localização das amostras das quais se faz o estudo estatístico dos sedimentos da área de Neves Corvo

Assim, para um conjunto de 57 amostras dos 38 elementos Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sn, Sr, Ti, U, V, W, Y, Zn, Zr, foram calculados os respectivos agrupamentos de variáveis.

7.5.1. Comparação entre grupos de elementos segundo Análise Factorial em Componentes Principais (ACP)

As correlações significantes entre as 38 variáveis, ou seja, elementos analisados nos sedimentos, podem ser observadas na matriz de correlações no ANEXO 17. As correlações superiores a 0,5 e inferiores a -0,5 podem ser observadas na Quadro 7.5.1.1.

Quadro 7.5.1.1. -Representação dos pares de pontos com coeficiente de correlação superior a 0,5 e inferior a -0,5 das concentrações extraídas para cada análise parcial

Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr
Cu/Pb	0,69	Pb/Sc	0,58	Ni/Y	0,80	Mn/Na	-0,57	As/Na	-0,55	V/Na	-0,64	La/U	0,51
Cu/Zn	0,84	Pb/S	0,78	Ni/Nb	0,53	Mn/K	0,72	As/K	0,65	V/K	0,93	La/Sb	0,58
Cu/Ni	0,65	Pb/Rb	0,68	Ni/Be	0,77	Mn/Zr	0,58	As/Zr	0,55	V/Zr	0,73	La/Bi	0,53
Cu/Co	0,79	Pb/Mo	0,71	Ni/Sc	0,93	Mn/Ce	0,61	As/Ce	0,66	V/Ce	0,75	Cr/Mg	0,66
Cu/Mn	0,50	Pb/Ag	0,77	Ni/Li	0,88	Mn/Sn	0,51	As/Sn	0,82	V/Y	0,73	Cr/Ba	0,66
Cu/Fe	0,66	Pb/U	0,57	Ni/S	0,57	Mn/Y	0,67	As/Y	0,67	V/Be	0,73	Cr/Al	0,69
Cu/As	0,86	Pb/Sb	0,65	Ni/Rb	0,91	Mn/Be	0,55	As/Nb	0,52	V/Sc	0,97	Cr/K	0,61
Cu/Th	0,50	Pb/Bi	0,55	Ni/Mo	0,67	Mn/Sc	0,74	As/Be	0,54	V/Li	0,91	Cr/Zr	0,63
Cu/P	0,56	Zn/Ni	0,59	Ni/Ag	0,54	Mn/Li	0,64	As/Sc	0,51	V/Rb	0,88	Cr/Y	0,50
Cu/La	0,56	Zn/Co	0,84	Ni/Cd	0,54	Mn/Rb	0,69	As/Li	0,54	V/Mo	0,58	Cr/Be	0,59
Cu/Ba	0,56	Zn/Mn	0,53	Ni/Sb	0,55	Mn/Mo	0,62	As/S	0,77	Ca/Mg	0,51	Cr/Sc	0,73
Cu/K	0,58	Zn/Fe	0,64	Ni/Bi	0,56	Fe/As	0,70	As/Rb	0,68	P/La	0,55	Cr/Li	0,67
Cu/Ce	0,56	Zn/As	0,65	Co/Mn	0,75	Fe/Th	0,68	As/Mo	0,61	P/Ba	0,66	Cr/Rb	0,60
Cu/Sn	0,81	Zn/P	0,61	Co/Fe	0,78	Fe/V	0,90	As/Ag	0,86	P/Al	0,59	Mg/Ba	0,65
Cu/Y	0,59	Zn/Ba	0,54	Co/As	0,61	Fe/P	0,68	As/Cd	0,60	P/K	0,65	Mg/Al	0,75
Cu/S	0,84	Zn/K	0,51	Co/V	0,67	Fe/La	0,76	As/Sb	0,86	P/Zr	0,50	Mg/K	0,59
Cu/Rb	0,61	Zn/Sn	0,78	Co/P	0,68	Fe/Cr	0,62	As/Bi	0,75	P/Ce	0,55	Mg/Sc	0,74
Cu/Ag	0,78	Zn/Y	0,54	Co/La	0,54	Fe/Mg	0,73	Th/V	0,63	P/Sn	0,50	Mg/Li	0,68
Cu/Cd	0,56	Zn/S	0,77	Co/Mg	0,51	Fe/Ba	0,91	Th/La	0,88	P/Y	0,54	Ba/Al	0,92
Cu/Sb	0,81	Zn/Rb	0,51	Co/Ba	0,74	Fe/Al	0,90	Th/Ba	0,73	P/Be	0,52	Ba/Na	-0,66
Cu/Bi	0,70	Zn/Ag	0,64	Co/Al	0,69	Fe/Na	-0,64	Th/Al	0,65	P/Sc	0,61	Ba/K	0,94
Pb/Zn	0,72	Zn/Cd	0,59	Co/K	0,70	Fe/K	0,92	Th/Na	-0,76	P/Li	0,59	Ba/Zr	0,78
Pb/Ni	0,66	Zn/Sb	0,61	Co/Ce	0,56	Fe/Zr	0,70	Th/K	0,81	P/S	0,65	Ba/Ce	0,82
Pb/Co	0,71	Ni/Co	0,80	Co/Sn	0,66	Fe/Ce	0,76	Th/Zr	0,69	P/Rb	0,63	Ba/Sn	0,53
Pb/Mn	0,67	Ni/Mn	0,78	Co/Y	0,60	Fe/Sn	0,62	Th/Ce	0,89	La/Ba	0,80	Ba/Y	0,84
Pb/Fe	0,71	Ni/Fe	0,93	Co/Be	0,51	Fe/Y	0,77	Th/Sn	0,52	La/Al	0,75	Ba/Nb	0,59
Pb/As	0,71	Ni/As	0,65	Co/Sc	0,70	Fe/Be	0,73	Th/Y	0,83	La/Na	-0,86	Ba/Be	0,80
Pb/Th	0,53	Ni/Th	0,70	Co/Li	0,64	Fe/Sc	0,91	Th/Nb	0,54	La/K	0,91	Ba/Sc	0,91
Pb/P	0,61	Ni/V	0,93	Co/S	0,68	Fe/Li	0,89	Th/Be	0,72	La/Zr	0,76	Ba/Li	0,87
Pb/La	0,64	Ni/P	0,68	Co/Rb	0,67	Fe/S	0,62	Th/Sc	0,64	La/Ce	0,98	Ba/S	0,54
Pb/Ba	0,68	Ni/La	0,81	Co/Mo	0,51	Fe/Rb	0,88	Th/Li	0,75	La/Sn	0,56	Ba/Rb	0,90
Pb/Al	0,51	Ni/Cr	0,65	Co/Ag	0,52	Fe/Mo	0,63	Th/Rb	0,84	La/Y	0,91	Ba/Mo	0,64
Pb/Na	-0,58	Ni/Mg	0,65	Co/Sb	0,52	Fe/Ag	0,55	Th/Mo	0,57	La/Nb	0,59	Ti/Nb	0,57
Pb/K	0,66	Ni/Ba	0,91	Mn/Fe	0,73	Fe/Cd	0,52	Sr/Na	0,69	La/Be	0,77	Al/Na	-0,55
Pb/Zr	0,62	Ni/Al	0,91	Mn/V	0,71	Fe/Sb	0,58	V/P	0,62	La/Sc	0,77	Al/K	0,93
Pb/Ce	0,61	Ni/Na	-0,67	Mn/P	0,53	Fe/Bi	0,50	V/La	0,75	La/Li	0,82	Al/Zr	0,70

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.5.1.1-Continuação

Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr	Par elem.	corr
Pb/Sn	0,85	Ni/K	0,94	Mn/La	0,62	As/Th	0,65	V/Cr	0,79	La/S	0,50	Al/Ce	0,76
Pb/Y	0,72	Ni/Zr	0,73	Mn/Mg	0,53	As/La	0,66	V/Mg	0,73	La/Rb	0,94	Al/Y	0,73
Pb/Nb	0,62	Ni/Ce	0,82	Mn/Ba	0,73	As/Ba	0,59	V/Ba	0,92	La/Mo	0,68	Al/Be	0,73
Pb/Be	0,53	Ni/Sn	0,53	Mn/Al	0,67	As/Al	0,53	V/Al	0,96	La/Ag	0,56	Al/Sc	0,96
Al/Li	0,93	Na/Be	-0,67	Na/Sb	-0,51	K/Sc	0,94	Zr/Ce	0,75	Zr/Mo	0,53	Ce/Sc	0,76
Al/Rb	0,87	Na/Sc	-0,64	K/Zr	0,76	K/Li	0,93	Zr/Y	0,85	Zr/Ag	0,53	Ce/Li	0,84
Al/Mo	0,56	Na/Li	-0,68	K/Ce	0,91	K/S	0,54	Zr/Nb	0,80	Zr/Hf	0,61	Ce/Rb	0,93
Na/K	-0,78	Na/Rb	-0,86	K/Sn	0,55	K/Rb	0,98	Zr/Be	0,72	Ce/Sn	0,53	Ce/Mo	0,63
Na/Zr	-0,64	Na/Mo	-0,63	K/Y	0,87	K/Mo	0,68	Zr/Sc	0,76	Ce/Y	0,89	Ce/Ag	0,54
Na/Ce	-0,82	Na/Ag	-0,52	K/Nb	0,54	K/U	0,50	Zr/Li	0,69	Ce/Nb	0,60	Ce/Sb	0,56
Na/Y	-0,83	Na/U	-0,55	K/Be	0,80	K/Sb	0,52	Zr/Rb	0,79	Ce/Be	0,79	Ce/Bi	0,51
Sn/Y	0,59	Sn/Sb	0,73	Y/Rb	0,92	Y/Hf	0,52	Be/Sc	0,74	Mo/Li	0,51	Rb/Mo	0,69
Sn/Nb	0,50	Sn/Bi	0,54	Y/Mo	0,69	Nb/Sc	0,51	Be/Li	0,74	S/Rb	0,56	Rb/Ag	0,55
Sn/S	0,79	Y/Nb	0,68	Y/Ag	0,60	Nb/Rb	0,57	Be/Rb	0,80	S/Mo	0,57	Rb/U	0,50
Sn/Rb	0,56	Y/Be	0,78	Y/U	0,59	Nb/Mo	0,51	Be/Cd	0,56	S/Ag	0,72	Rb/Cd	0,50
Sn/Mo	0,58	Y/Sc	0,76	Y/Cd	0,52	Nb/Ag	0,57	Sc/Li	0,92	S/Cd	0,51	Rb/Sb	0,56
Sn/Ag	0,80	Y/Li	0,78	Y/Sb	0,54	Nb/Bi	0,50	Sc/Rb	0,89	S/Sb	0,68	Rb/Bi	0,51
Sn/Cd	0,50	Y/S	0,58	Y/Bi	0,51	Nb/Hf	0,54	Sc/Mo	0,60	S/Bi	0,62	Mo/Ag	0,61
Mo/U	0,62	Mo/Sb	0,55	Ag/Cd	0,57	Ag/Sb	0,88	Ag/Bi	0,81	Cd/Bi	0,63	Sb/Bi	0,77

Segundo o que se observa no Quadro 7.5.1.1, as correlações entre elementos relacionados com a mineralização são bastante elevadas, destaca-se um elemento aqui analisado que é o enxofre o qual apresenta também correlações elevadas com os elementos Cu, Sn, Fe, As, podendo relacionar-se com sulfuretos ou sulfatos também nos sedimentos. A quantidade de pares de elementos bem correlacionados é muito grande como se verifica no Quadro 7.5.1.1, nas áreas escolhidas para amostrar, ou seja, Brancanes mina antiga, Lombador jazigo não explorado, Neves Corvo e barragem de rejeitados da Mina de Neves Corvo.

Foi feito o cálculo da ACP (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto referido na alínea anterior e, os quatro primeiros eixos factoriais podem ser observados no Quadro 7.5.1.2.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Quadro 7.5.1.2. Representação dos 4 primeiros eixos factoriais que representam agrupamentos dos sedimentos

	F1	F2	F3	F4
Ag	0,62	-0,57	-0,03	-0,15
Al	0,89	0,34	-0,11	0,07
As	0,74	-0,48	-0,05	-0,03
Ba	0,94	0,17	-0,05	-0,05
Be	0,81	0,14	0,19	-0,02
Bi	0,57	-0,33	-0,06	-0,07
Ca	0,40	0,25	-0,35	0,40
Cd	0,55	-0,27	-0,02	0,13
Ce	0,89	-0,02	0,35	-0,01
Co	0,79	-0,19	-0,41	0,08
Cr	0,62	0,60	-0,04	-0,02
Cu	0,71	-0,53	-0,29	0,06
Fe	0,94	0,07	-0,14	0,13
Hf	0,47	0,03	0,05	-0,32
K	0,97	0,13	0,11	0,08
La	0,89	-0,05	0,38	-0,00
Li	0,89	0,29	0,07	0,15
Mg	0,60	0,48	-0,44	0,15
Mn	0,77	0,02	-0,11	-0,00
Mo	0,70	-0,17	0,08	-0,03
Na	-0,78	0,10	-0,50	-0,12
Nb	0,63	-0,10	0,01	-0,72
Ni	0,95	0,14	-0,10	0,07
P	0,70	-0,09	-0,23	0,25
Pb	0,76	-0,46	-0,10	-0,14
Rb	0,96	0,05	0,21	0,06
S	0,67	-0,53	-0,33	0,04
Sb	0,62	-0,49	-0,06	0,10
Sc	0,92	0,32	-0,07	0,01
Sn	0,66	-0,66	-0,11	-0,08
Sr	-0,26	0,18	-0,70	-0,09
Th	0,79	-0,07	0,43	-0,06
Ti	0,13	0,39	-0,45	-0,75
U	0,50	-0,23	0,17	-0,08
V	0,90	0,38	-0,05	0,07
W	0,16	-0,10	0,01	-0,05
Y	0,91	-0,07	0,25	-0,11
Zn	0,65	-0,46	-0,43	0,07
Zr	0,82	0,11	0,14	-0,42

Bem correlacionados com o F1 encontram-se quase todos os elementos excepto Ca, Hf, Sr, Ti, U e W, sendo que com o F2 se encontram correlacionados negativamente a Ag, Cu, S e Sn. Com F3 encontra-se correlacionado negativamente o Sr e com o F4 também negativamente o Nb e o Ti.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

A percentagem de explicação em cada eixo dos 31 necessários para explicar 100% pode ser observada no Quadro 7.5.1.3, o qual mostra que os 4 primeiros eixos têm 84,12% de percentagem de explicação da variabilidade contida na matriz dos dados. O F1 explica 60,46% dos dados e o F2 explica 10,04%.

Quadro 7.5.1.3. -% Explicação para o conjunto de amostras e de variáveis calculadas

Comp	% EXP	% ACU
1	60,46	60,46
2	10,04	70,50
3	8,32	78,82
4	5,30	84,12
5	3,01	87,13
6	2,58	89,71
7	1,79	91,50
8	1,67	93,17
9	1,23	94,40
10	1,07	95,47
11	0,73	96,21
12	0,64	96,85
13	0,58	97,43
14	0,52	97,95
15	0,36	98,31
16	0,28	98,60
17	0,28	98,88
18	0,23	99,11
19	0,21	99,32
20	0,16	99,48
21	0,12	99,61
22	0,08	99,68
23	0,07	99,76
24	0,06	99,82
25	0,06	99,88
26	0,05	99,92
27	0,03	99,95
28	0,02	99,97
29	0,01	99,98
30	0,01	99,99
31	0,01	100,00

Cerca de 30% da variabilidade dos dados não são explicados pelos dois primeiros eixos, embora, da observação do cálculo factorial os outros eixos foram considerados irrelevantes em termos de informação contida, por isso foram projectados e posteriormente estudados os agrupamentos apenas referentes ao primeiro plano factorial.

Na Fig. 7.5.1.1 apresenta-se a projecção das variáveis no 1º plano factorial.

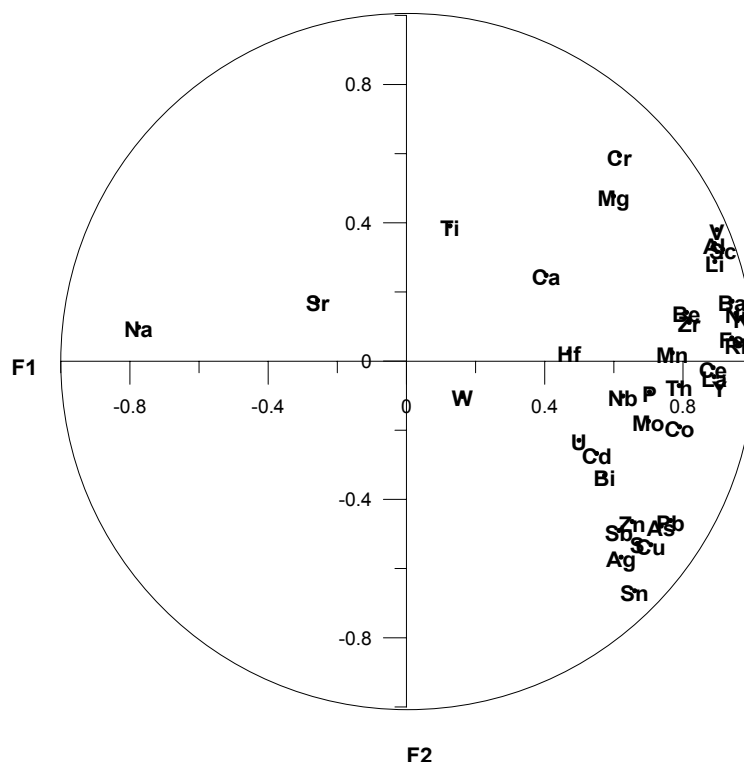


Fig. 7.5.1.1.- Representação das variáveis do 1º Plano Factorial da ACP

Puderam isolar-se alguns agrupamentos químicos bem correlacionados com o plano ou com o F1, tais como:

- Sb-Ag-Zn-S-Cu-As-Pb-Sn que corresponde ao agrupamento típico da mineralização;
- V-Al-Li-Sc aparentemente um agrupamento litológico;
- Ni-Ba-K-Fe-Mn-Ce-Y-La-Rb-Th-Zr-Be aparentemente um agrupamento litológico;
- Na em oposição aos anteriores;

Para melhor definir a informação sintetizada nos grupos, procedeu-se ao cálculo da AFC.

7.5.2. Comparação entre grupos de variáveis quantitativas e qualitativas e classes de indivíduos segundo Análise Factorial de Correspondências (AFC) e Classificação Ascendente Hierárquica (CAH).

Foi feito o cálculo da AFC (PEREIRA & SOUSA, 1991) para o conjunto de elementos referidos na alínea 7.5.1. Para efectuar este cálculo, cada um dos 38 elementos foi dividido em 7 classes para os elementos Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, As, Sr, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, Zr, Ce, Sn, Y, Nb, Li e Rb com 6 classes para o Mo e Sc, 5

classes para Th e S e, com um número de classes inferior a 5 para Ag, U, Cd, Sb, Bi, W, Be e Hf.

Os resultado relativamente ao F1 mostram que, este eixo explica bem as classes de teores mais altos, dos elementos Al, As, Ba, Ca, Ce, Co, Cr,Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Rb S, Sc, Sn, V, Y, Zn e Zr em oposição, às mais baixas classes de teores dos mesmos elementos. As classes dos teores mais altos dos elementos Ag, Sb, Bi, W e Hf estão bem explicados pelo F1. Bem explicadas pelo F2 estão as classes de teores mais baixos e intermédios dos elementos Cu, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Al, Na, K, Zr, Ce, Sc, Li e Rb.

O Quadro 7.5.2.1. mostra as percentagens de explicação em 9 eixos factoriais.

Quadro 7.5.2.1. –% Explicação para os eixos da AFC

Comp	% EXP	% ACU
1	36,56	36,56
2	16,86	53,42
3	8,09	61,51
4	4,69	66,20
5	3,07	69,27
6	2,82	72,09
7	2,54	74,63
8	2,24	76,87
9	2,00	78,87

Como se pode observar a percentagem de explicação para os primeiros nove eixos é de 78,87%, sendo no 1º eixo de 36,56% e do 2º eixo de 16,86%.

A projecção das classes das variáveis no 1º plano factorial está representada na Figura 7.5.2.1.

No entanto, e para testar se os métodos de determinação de anomalias e índices utilizados por outros autores a sedimentos de corrente, são aplicáveis aos sedimentos do presente estudo, serão aqui feitos alguns testes.

7.5.3. Definição da anomalia no caso dos sedimentos da área em estudo

Visto existir alguma dificuldade em definir o que pode ser acumulação natural de metais nos sedimentos de linha de água e, a acumulação de metais devida à acção humana, tenta-se aqui usar a metodologia adequada para esta definição. Assim, considerando casos de estudo, efectuados em sedimentos estuarinos e costeiros, tenta-se determinar a sua aplicabilidade ao caso presente.

- Determina-se uma medida quantitativa da contaminação progressiva dos sedimentos aquáticos chamada *Índice de Geoacumulação* (MÜLLER, 1979 in FERREIRA *et al.*, 2001; FÖRSTNER *et al.*, 1990) e definida por:

$$I_{\text{geo}} = \log_2 [C_n / 1,5 \times B_n]$$

Onde: C_n = teor do elemento n na fracção fina dos sedimentos

B_n = valor geoquímico de fundo em sedimentos argilosos fósseis (valor médio em Argilitos); o factor 1,5 foi convencionado para prever as alterações litológicas nos valores de fundo.

Estes índices são classificados em 7 graus representados no Quadro 7.5.3.1.

Quadro 7.5.3.1.- Representação dos 7 graus de geoacumulação (MÜLLER, 1979 in FERREIRA *et al.*, 2001)

Igeo(classe)	I Geoacumulação	Grau de Poluição
6	>5	Poluição Muito Forte
5	>4-5	Poluição Forte a Muito Forte
4	>3-4	Poluição Forte
3	>2-3	Poluição Moderada a Forte
2	>1-2	Poluição Moderada
1	>0-1	Poluição Fraca a Moderada
0	<0	Poluição Ausente a Fraca

Neste caso concreto e considerando alguns dos “Priority Pollutant Metals” (GLANZMAN & CLOSS, 1993) que são os que apresentam toxicidade suficientemente estudada (Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Ag, e Zn), excluindo o Hg, Se e Tl por não terem sido analisados e, incluindo o Sn por ser explorado na Mina de Neves Corvo e por, apesar de ter pouca mobilidade e, tem grande capacidade de formar complexos orgânicos solúveis e insolúveis (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1985), o que pode fazer dele um elemento com alguma disponibilidade.

7. ANALISE COMPARATIVA ENTRE ELEMENTOS QUÍMICOS

Assim, este teste foi feito para os elementos Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn e Zn. Os teores de fundo aqui aplicados são, por um lado, as médias geométricas das concentrações destes elementos nos sedimentos de corrente originados a partir de rochas metassedimentares calculado para o País em FERREIRA (2000). Por outro lado, os teores de fundo foram calculados, a partir da mediana das concentrações das amostras consideradas de fundo na CAH calculada em 7.5.2. O resultado pode ser observado no Quadro 7.5.3.2.

Quadro 7.5.3.2 – Índices de Geoacumulação representados pelo número de amostras em cada elemento referente a cada grau de poluição de 0-6, correspondendo às classificações designadas no Quadro 7.5.3.1

N=57	Teores de Fundo (FERREIRA, 2000)							Teores de Fundo (Mediana da população de fundo determinada da CAH)						
	I _{geo} 6	I _{geo} 5	I _{geo} 4	I _{geo} 3	I _{geo} 2	I _{geo} 1	I _{geo} 0	I _{geo} 6	I _{geo} 5	I _{geo} 4	I _{geo} 3	I _{geo} 2	I _{geo} 1	I _{geo} 0
Ag				4	5	4	44				4	5	4	44
As				2	7	9	39			2	5	7	13	30
Be												1	25	31
Cd				2	3	8	44				2	3	8	44
Cr						35	22						6	51
Cu	1	6	6	3	3	4	34	10	5	1	3	6	15	17
Ni						1	56					2	30	25
Pb					1	5	51					4	12	41
Sb			5	4	5	1	38			5	4	5	1	38
Sn									3	2	6	2	23	21
Zn					2	9	46			1	3	7	12	34

Os teores de fundo da área em estudo, representados pela mediana dos sedimentos de fundo obtidos da CAH e, considerando a escala crescente de grau de poluição de 0 a 6 revelam que o fundo é mais alto nesta região, do que nos sedimentos de corrente de FERREIRA (2000), o que não parece difícil de entender, dada a diferença de áreas aqui comparadas.

Uma região tão pequena como esta comparada com o País, apresenta como é natural características próprias, sendo portanto mais adequado utilizar como fundo o valor da mediana dos valores obtidos da CAH neste estudo por melhor representar a realidade local.

Salienta-se os casos do Be, Cr e Zn cujo fundo geoquímico é completamente diferente como se pode ver pelo número de amostras em cada nível para um caso e para outro, contrariamente ao Cd que apresenta um fundo equivalente. O Cu e o Sn reflectem mais uma vez a exploração em Neves Corvo.

-Outro ensaio diz respeito ao chamada **Factor de Enriquecimento** (FE) assim designado por representar o enriquecimento num determinado elemento relativamente ao fundo geoquímico regional sempre que este é superior a 1 (KERSTEN *et al.*, 1989; BORREGO *et al.*, 2002). A utilização do Al para normalizar os outros elementos, deve-se a ser um dos elementos normalmente associados a factores de alteração natural dos materiais geológicos, estando por isso muito presente, na fracção fina dos sedimentos.

$$FE = [(metal/Al)_{amostras} / (metal/Al)_{fundo}].$$

O fundo é aqui representado pelos mesmos valores do caso anterior.

Aparentemente, depois de fazer os cálculos para os teores de fundo anteriormente utilizados, ou seja, do trabalho de (FERREIRA, 2000) e da mediana dos valores de fundo calculados a partir da CAH, observa-se que este método pode ser mais sensível a variações das concentrações do Al nos sedimentos. Assim, verificou-se que a Ag tem 31% dos valores com enriquecimento, do As cerca de 80% dos valores têm enriquecimento, o Cd cerca de 31,5%, o Cu tem cerca de 89%, o Pb tem cerca de 63%, o Ni apresenta segundo este método todos os valores acima de um, o Sb cerca de 35%, o Sn cerca de 84% e o Zn cerca de 82%.

Talvez o alumínio não seja o elemento mais adequado para normalizar os elementos escolhidos. Por exemplo o Ni nas concentrações da amostra que estão abaixo do fundo que é 14 mg kg⁻¹ também apresenta valores de FE superiores a um, o que não deveria ocorrer.

Atendendo aos resultados pareceu mais prudente considerar como valores de contaminação aqueles cuja relação metal/(elemento de normalização) destas amostras se encontrassem acima de 1 e de 2 desvios padrões. Foram então elaborados um conjunto de gráficos, baseados neste princípio. Para elaborar estes gráficos e, dado que o elemento que na bibliografia (RYAN & WINDOW, 1988; LOARING, 1991) é mais adequado para fazer a normalização dos outros elementos é o Al, fizeram-se os gráficos apenas com o metal, com a relação metal/Al e ainda com a relação metal/Fe. Apesar do Fe apresentar alguma instabilidade nos sedimentos por depender mais das condições do meio, o Fe tem correlação mais elevada com os metais referidos, do que Al. Assim, testou-se o Ni, Ni/Al e Ni/Fe pois a correlação do Ni tanto com o Al como com o Fe é muito elevada, respectivamente 0,91 e 0,93. Testou-se ainda o elemento com as mais baixas correlações, a

Ag, a correlação da $Ag/Al = 0,34$ e $Ag/Fe = 0,55$. Os resultados podem ser observados nas Figuras 7.5.3.1 a 7.5.3.6.

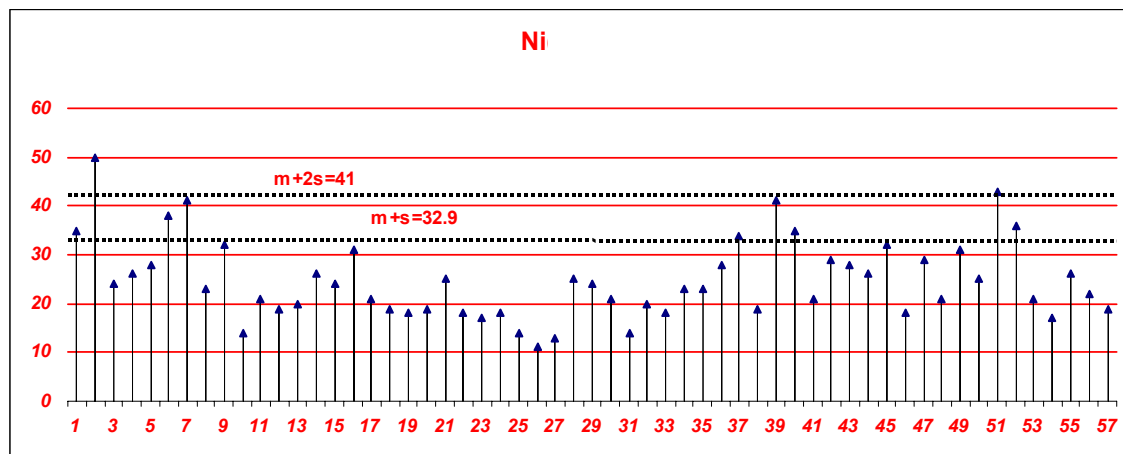


Fig. 7.5.3.1. – Representação do teor do Ni no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **mediana CAH = 14 mg kg⁻¹** e de FERREIRA, 2000 **Ni = 32 mg kg⁻¹** (valores de fundo).

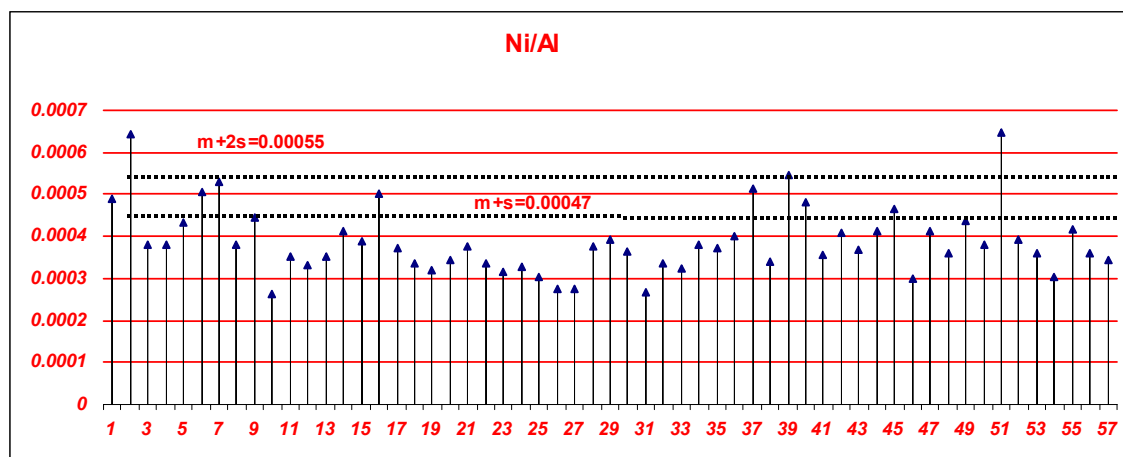


Fig. 7.5.3.2. – Representação da relação do Ni/Al em mg kg⁻¹ no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **mediana CAH/Al = 0.00023 mg kg⁻¹** e de FERREIRA, 2000 **Ni/Al = 0.0018 mg kg⁻¹** (valores de fundo).

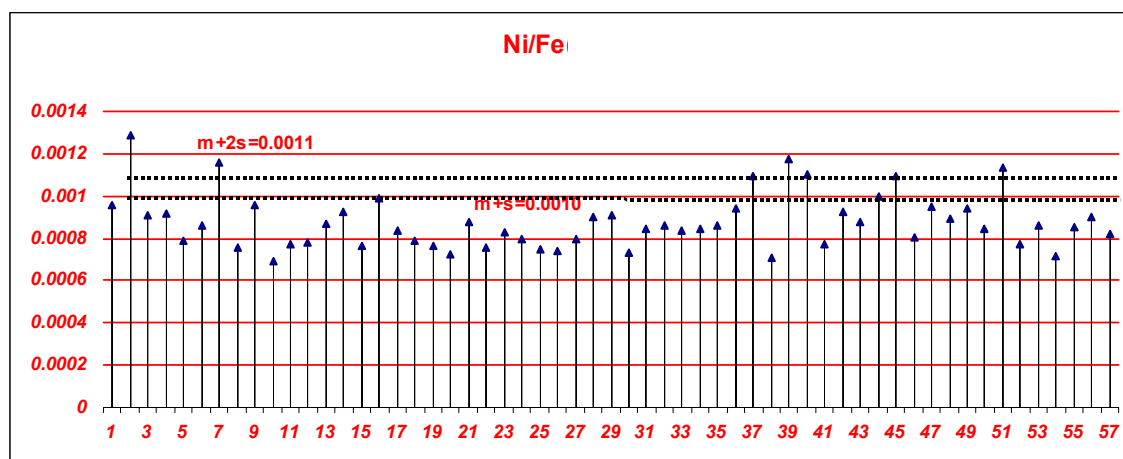


Fig. 7.5.3.3. – Representação da relação do Ni/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **mediana CAH/Fe = $0.00069 \text{ mg kg}^{-1}$** e de FERREIRA, 2000 **Ni/Fe = $0.00089 \text{ mg kg}^{-1}$** (valores de fundo).

Verifica-se então que são duas as amostras superiores a $m+2s$ no gráfico de Ni, superiores a $m+s$ são sete, enquanto que, na relação Ni/Al acima de $m+2s$ são as mesmas amostras e, acima de $m+s$ temos nove amostras. No caso de Ni/Fe temos cinco amostras superiores a $m+2s$, sendo duas amostras superiores a $m+s$.

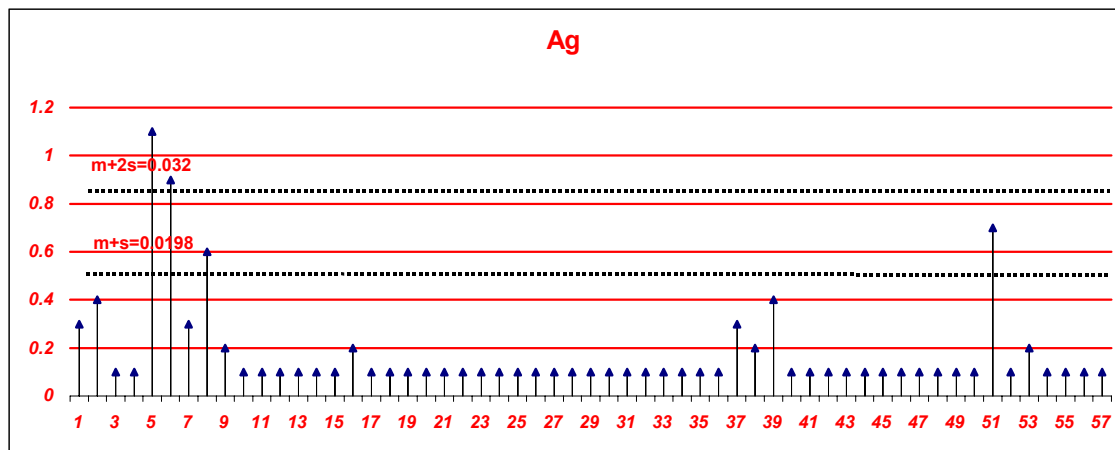


Fig. 7.5.3.4. – Representação da Ag em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **mediana = 0.1 mg kg^{-1}** e de FERREIRA, 2000 **Ag = 0.05 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

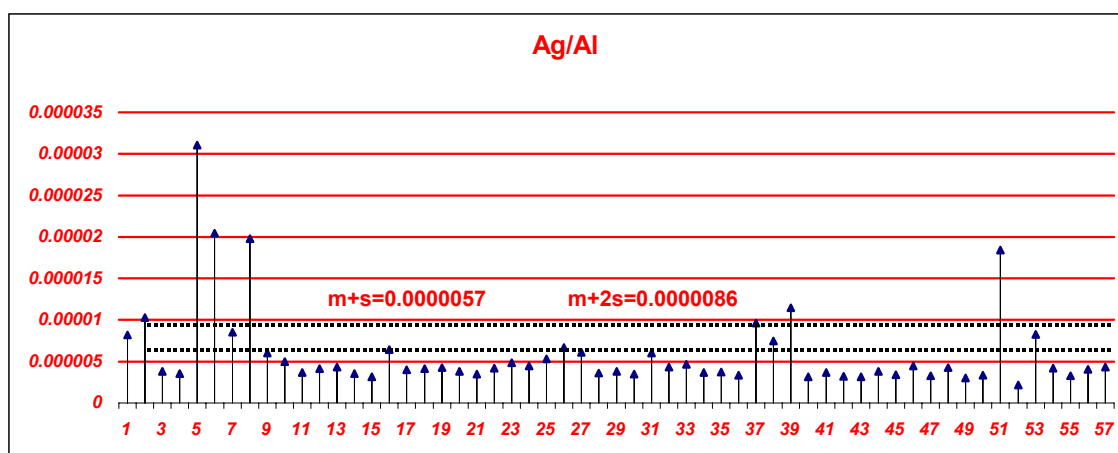


Fig. 7.5.3.5. – Representação da relação Ag/Al em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Al=0.0000019 mg kg^{-1}** e de FERREIRA, 2000 **Ag/Al= 0.000003 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

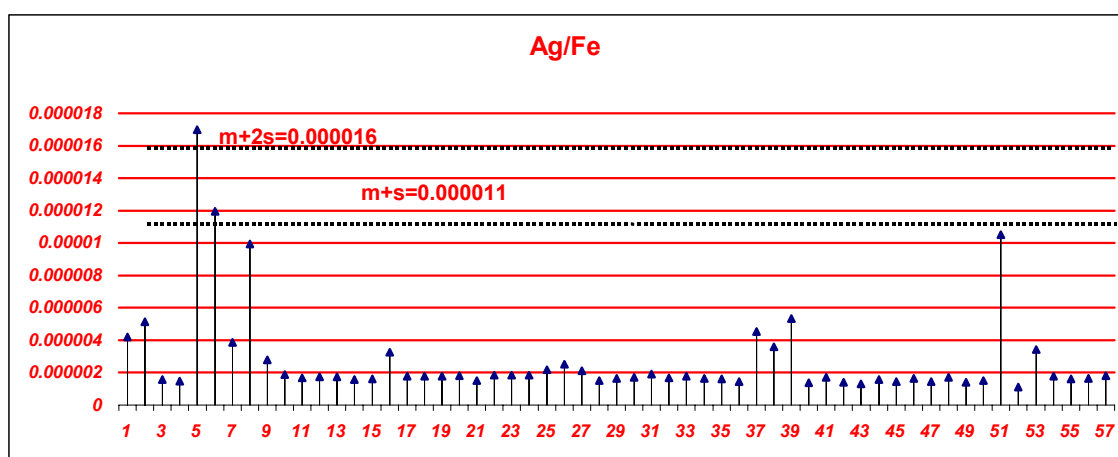


Fig. 7.5.3.6. – Representação da relação Ag/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.000005 mg kg^{-1}** e de FERREIRA, 2000 **Ag/Fe= 0.0000014 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

Verifica-se então que são duas amostras superiores a $m+2s$ no gráfico de Ag e, superiores a $m+s$ são também duas, enquanto que na relação Ag/Al acima de $m+2s$ são seis amostras e, superiores a $m+s$ são 11 amostras. No caso de Ag/Fe temos, superiores a $m+2s$ uma amostra e, superiores a $m+s$ há também uma amostra, o que parece mais coerente. De acordo com os resultados obtidos e os gráficos, no caso da Ag os resultados da relação com o Fe parecem mais coerentes. Foi então decidido fazer a normalização dos outros

metais com o Fe. Os gráficos onde se encontram os outros elementos normalizados com Fe estão no ANEXO 18.

Depois do teste inicial com os elementos Ni e Ag e, ao observar os outros gráficos (ANEXO 18) e o mapa de localização das amostras (Figura 7.5) construiu-se o Quadro 7.5.3.3.

Quadro 7.5.3.3.- Representação das amostras por áreas em função da sua posição relativamente à média (entre parênteses está o número da amostra)

	Lombador	Neves Corvo	Barragem	Brancanes
>m+2s	Cr(26)	Ag(5), As(5,6), Cd(16,51), Cu(6,16,51), Pb(5,6,51), Ni(2,7,51) Sn(5,6,8,51), Sb(5), Zn(16,17)	Sn(54)	As(37), Ni(39,40), Cu(37,39), Sb(37,39)
>m+s	Be(26,28), Cr(25), Pb(24)	Ag(6), As(2,8,51), Be(2,6,21,50,55), Cd(2), Cu(5,8,17), Pb(1,2,7,8), Sb(6,8,51), Zn(6,51)	As(53,54), Be(55) Cu(53), Sb(53), Zn(53)	As(38,39), Be(34,36,38,44), Cd(36), Pb(38)
≤m+s	TODAS	AS	OUTRAS	AMOSTRAS

De acordo com os testes e pressupostos atrás descritos é nas explorações de Neves Corvo e Brancanes que se encontra a maior diversidade destes metais com teores anómalos nas amostras dos sedimentos. Possivelmente a amostragem próximo das outras explorações antigas poderia evidenciar que também aqui alguns elementos teriam valores anómalos, em especial devido às águas que drenam essas minas (HAWKES & WEBB, 1962; SARB *Consultant*, 1997).

A amostragem de sedimentos em toda a área de trabalho teria sido neste trabalho uma opção mais correcta. O objectivo de tentar separar elementos por áreas de drenagem diferente, é adequada em áreas maiores e com uma cobertura de sedimentos maior do que a que aqui se encontra. A CAH agrupou um conjunto de amostras com teores de fundo que reflectem essa mesma opção de amostragem. Visto que, ao ter um número tão reduzido de amostras de fundo, a mediana delas obtida, reflecte apenas uma pequena parte da área em estudo.

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES**8.1. CONCLUSÕES**

Os solos amostrados na área da Mina de Neves Corvo são geralmente Litossolos de Xistos ou Grauvaques, porém existem ainda na área Solos Mediterrâneos Pardos de Xistos e Grauvaques e, Aluviosolos Modernos de Textura Ligeira a Mediana que envolvem a Ribeira de Oeiras (CARVALHO CARDOSO, 1965).

A composição mineralógica destes solos (fracção total e argilosa) compreende quartzo, feldspato potássico e plagioclase que constituem aproximadamente 70% da composição dos solos, cerca de 15% são minerais do grupo dos filossilicatos, nomeadamente, micas, caulinite, vermiculite (vestigial) e ainda vermiculite-hidroxi Al ou Fe (HIV). Os restantes 15% correspondem geralmente a óxidos e oxi-hidróxidos, nomeadamente, magnetite-maghemite, goethite e hematite, e ainda, sulfatos como a anidrite e a alunite. Foi ainda identificada a siderite e a pirite. A calcite é praticamente inexistente.

Estudou-se o comportamento geoquímico 35 e 38 elementos em duas séries de solos, um conjunto mais restrito de plantas (estevas) das quais se estudou a raíz e as folhas, e foi ainda analisado um conjunto de sedimentos. Uma das séries de solos foi seleccionada do arquivo do Instituto Geológico e Mineiro e corresponde a amostras do horizonte superficial dos solos, colhidos para efeitos de prospecção mineira na 1ª Campanha, ou seja, antes da existência da Mina de Neves Corvo, no início da década de setenta. A segunda série de amostras de solos, foi colhida para este estudo nos mesmos locais das amostras anteriormente referidas e foi designada durante este estudo por 2ª Campanha. Ambas as séries foram analisadas para determinar o teor total de um conjunto de 40 elementos químicos (Ag, Al, As, Au, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V, W, Y, Zn e Zr). Foram ainda feitas análises de extracção parcial paralela a um conjunto de 19 amostras, para os elementos Cu, Fe, Mn, Pb e Zn. Destes foi determinada a fracção de troca, a fracção redutível correspondente aos óxidos e hidróxidos de ferro (cristalino e não cristalino) e de manganês e a fracção oxidável correspondente à matéria orgânica.

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Foi feita a especiação do As(III) e As(V) para um conjunto de 15 amostras, de entre elas duas amostras do horizonte C dos solos, 82A e 145A, nove amostras do horizonte superficial dos solos, 82A, 145A, 134A, 159A, 12A, 132A, 137A, 195A e 174A e ainda as amostras da raiz e folhas das estevas dos locais 82A e 145A.

Foram também analisadas estevas, com análises separadas à raiz e folha, colhidas nos mesmos locais de 19 dos solos referidos inicialmente e que foram colhidos nos mesmos locais dos solos antigos, isto é, dos solos colhidos antes da exploração mineira. As plantas foram analisadas para todos os elementos atrás descritos e ainda para o enxofre.

Foram também colhidos 57 sedimentos em áreas específicas dentro da área de trabalho e analisados para o mesmo conjunto de 40 elementos.

Os resultados obtidos foram tratados estatisticamente para cada elemento, e para os vários conjuntos de elementos, recorrendo à estatística multivariada.

Pelo facto de terem muitos valores abaixo do limite de detecção os elementos Au, Bi, U, W e Ta não foram considerados em nenhum dos tratamentos estatísticos.

O estudo mais detalhado do comportamento geoquímico dos elementos foi feito para: Al, As, Cu, Fe, Mn, Pb, S, Sn e Zn a partir dos conjuntos de amostras referentes aos solos colhidos na 1ª Campanha, aos solos colhidos na 2ª Campanha, às estevas colhidas nos mesmos locais dos solos e, aos sedimentos.

O comportamento do *alumínio* revela que:

1. Os *solos* colhidos na 2ª Campanha apresentam teores de alumínio mais baixos do que os observados nas amostras dos solos da 1ª Campanha. A actividade mineira pode ter levado à acidificação dos horizontes superficiais dos solos ao longo do tempo como resultado da oxidação de sulfuretos disseminados no meio. Este processo de acidificação dos solos pode ter permitido a mobilização do alumínio a partir desses solos, e assim, explicar o facto dos solos colhidos na 2ª Campanha apresentarem teores de alumínio mais baixos do que os observados nas amostras da 1ª Campanha.
2. As *folhas* das estevas apresentam concentrações em média mais elevadas do que as *raízes*. No entanto, algumas amostras na região NW do anticlinal do CVS, da área próxima da Mina de Neves Corvo e, próximo da Mina de Brancanes têm concentrações mais elevadas nas raízes do que nas folhas, seguindo, aparentemente, o padrão de

comportamento para a vegetação em geral. Os valores de alumínio nas estevas de Neves Corvo, são substancialmente superiores aos valores de referência apontados para plantas altas, que são de cerca de 200 mg kg^{-1} , enquanto que as plantas acumuladoras atingem teores até 1000 mg kg^{-1} . Sendo as concentrações de alumínio nas estevas colhidas na área em estudo superiores às concentrações das plantas ditas acumuladoras de alumínio, em média 1514 mg kg^{-1} nas folhas e 1050 mg kg^{-1} nas raízes, podemos pôr a hipótese de as estevas também serem acumuladoras de alumínio.

3. Os valores de alumínio obtidos nos *sedimentos* da área amostrada em Neves Corvo, são mais de três vezes superiores aos de fundo geoquímico do País, independentemente da litologia, e em sedimentos de corrente originados em metassedimentos. A área amostrada em Neves Corvo compreende apenas zonas de alguma maneira ligadas aos sulfuretos, podendo este facto ser a razão dos teores várias vezes superiores aos do fundo geoquímico. Os teores médios dos sedimentos são semelhantes aos encontrados nos solos. Os teores mais elevados correspondem à área de influência da exploração mineira de Neves Corvo que, de forma directa ou indirecta favorece o aumento das concentrações de alumínio na sua área de influência e, nas aluviões da Ribeira de Oeiras, a juzante da mina. Também próximo da Mina de Brancanes existem teores elevados de alumínio nos sedimentos, que podem estar relacionados com material disperso a partir de escombrelas.

O comportamento do *arsénio* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores em média mais elevados de arsénio do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, o que pode dever-se à actividade mineira em Neves Corvo. Os teores de arsénio determinados em Neves Corvo neste estudo, são superiores aos valores de referência citados na bibliografia. A diferença mais evidente nas concentrações de arsénio, entre os solos colhidos em ambas as campanhas verifica-se, nas proximidades da mina de Neves Corvo, em especial a sul da mina, junto à Ribeira de Oeiras. Existem também valores elevados a norte da mina de Brancanes. Aparentemente as maiores concentrações de arsénio nas amostras de solos colhidos na 1ª Campanha parecem, no geral, acompanhar as formações do CVS, embora a W de Semblana existam alguns teores elevados na Formação de Mértola.

2. Os teores de arsénio são mais altos nas *folhas* das estevas do que nas *raízes* das mesmas plantas. O valor máximo de As nas folhas das estevas é de 48,17 mg kg⁻¹ e, nas raízes de 6,67 mg kg⁻¹. Nas proximidades da mina abandonada de Brancanes, os teores são mais baixos do que nas proximidades da mina de Neves Corvo. Observa-se ainda que os teores nas folhas das estevas nas proximidades da mina de Neves Corvo excedem várias vezes o valor de arsénio apontado como tóxico para as plantas em geral entre 2,1 e 8,2 mg kg⁻¹. Exemplo dessas estevas são, as que foram colhidas nos locais 111A (12,39 mg kg⁻¹), 113A (20,6 mg kg⁻¹), 115A (29,62 mg kg⁻¹), 145A (42,01 mg kg⁻¹) e 146A (48,17 mg kg⁻¹). A origem do As nas folhas é função do As disponível no solo e da deposição de material particulado rico em As e noutros metais não só no solo como também na superfície foliar.
3. Comparando o valor do arsénio total nos solos, que engloba todas *as espécies de arsénio*, orgânicas, *inorgânicas As(III) e As(V)* e elementar, com o teor de arsénio inorgânico total verifica-se que, todas as amostras de solos superficiais contêm mais de 60% de arsénio em formas orgânicas ou elementares. A percentagem de arsénio inorgânico relativamente ao arsénio total nas estevas é também baixo, em particular, para as folhas, situando-se entre 14 e 5% sendo para as raízes ligeiramente mais altas, (41 - 11%). O arsénio inorgânico absorvido pelas estevas é em grande parte transformado em formas orgânicas. As folhas apresentam um teor em As total em geral elevado (média >9 mg kg⁻¹) e, o somatório das formas inorgânicas de arsénio, [As(III) e As(V)] não ultrapassa o valor limite de toxicidade. O arsénio é translocado da raiz para as folhas, facto que é traduzido não só em termos do arsénio total que é cinco a seis vezes superior nas folhas mas também do arsénio inorgânico, que é também mais abundante nas folhas do que na raiz, nomeadamente, as formas de As(III) que correspondem a mais de 77% do As inorgânico total. A esteva é uma espécie tolerante a elevados teores de arsénio absorvidos, tendo provavelmente desenvolvido mecanismos de defesa à toxicidade do elemento, nomeadamente com a absorção preferencial de formas orgânicas.
4. O As nos sedimentos de Neves Corvo é cerca do dobro daquele que é referido como o do fundo geoquímico do País para o arsénio em *sedimentos* de corrente originados em litologias de metassedimentos. A concentração de As nos sedimentos é inferior à concentração do elemento nos horizontes superficiais dos solos. Nas áreas mineiras de

Neves Corvo e Brancanes os sedimentos apresentam teores mais elevados em arsénio do que na zona do Lombador. Na proximidade da Barragem de Rejeitados da Mina de Neves Corvo e, em Cerro da Mina os valores de arsénio são também elevados. Os teores mais elevados de As nos sedimentos são função da sua proximidade da exploração mineira.

O comportamento do *cobre* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores bastante mais elevados de cobre do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, o que se deve à exploração do cobre em Neves Corvo. Os teores de cobre encontrados nos solos da 2ª Campanha em Neves Corvo são superiores aos solos de referência da bibliografia, variando, nas amostras de solo colhidos na 1ª Campanha, entre 6 e 473 mg kg⁻¹ e nos solos colhidos na 2ª Campanha entre 11 e 6138 mg kg⁻¹. O cobre apresenta concentrações mais elevadas junto à exploração mineira de Neves Corvo e nos solos aluvionares junto à Ribeira de Oeiras a sul das infraestruturas mineiras. As razões para estas concentrações são, para além da proximidade à exploração, por um lado a presença de óxidos de Fe, Al e Mn, principais fixadores de cobre e, os minerais argilosos que permitem a adsorção de cobre na sua superfície e, por outro lado, a complexação do cobre pelas substâncias orgânicas que conjuntamente com algumas fases sólidas favorecem a fixação do cobre.
2. Nos solos mais próximos de Neves Corvo, existem diferenças significativas relativamente às *fracções* onde o cobre se encontra nos solos que podem reflectir alguma perturbação provocada pelos trabalhos de extracção do minério. Nas amostras de solos colhidas na área mineira abandonada de Brancanes o cobre encontra-se retido nos óxidos de Fe e na matéria orgânica, apresentando alguma imobilidade nos solos desta área. Nos solos colhidos junto às antigas explorações em Lançadoiras o cobre encontra-se na fracção orgânica e nos óxidos de Fe estando também, embora em percentagem menor, na fracção de troca. Próximo do Lombador o cobre encontra-se, num dos locais, totalmente associado aos óxidos de Fe (não disponível). Junto à exploração mineira de Neves Corvo, em particular, junto à Ribeira de Oeiras é onde o cobre se apresenta em fracções disponíveis, embora junto às antigas explorações em Lançadoiras também possa estar em parte disponível. O pH mais baixo nos solos junto a Neves Corvo pode também facilitar a passagem a formas disponíveis do elemento.

3. As *folhas* das estevas apresentam teores de cobre mais altos do que as *raízes* das mesmas plantas. Os valores máximos ocorrem nas estevas junto a Neves Corvo, com máximos de 591,5 mg kg⁻¹ nas folhas e, 176 mg kg⁻¹ nas raízes. A maior ou menor absorção do cobre pelas plantas é função do teor total de cobre no solo, mas essencialmente da fracção ao qual se encontra associado. Nos solos onde o cobre se encontra na fracção óxidos de Fe (não disponível) as plantas apresentam níveis de carência no elemento, não ultrapassando 8,9 mg kg⁻¹ e 3,6 mg kg⁻¹ respectivamente nas folhas e nas raízes. Porém, nos solos com teores elevados de cobre disponível as plantas absorvem e concentram nas folhas teores em cobre que ultrapassam em cerca de 29 vezes o nível de toxicidade, para as plantas em geral, apontado na bibliografia (20 mg kg⁻¹), indicando a tolerância da esteva a este elemento. Nas áreas com teores muito baixos em cobre disponível nos solos, como é a área junto ao Lombador, as estevas desenvolvem-se com dificuldade, estando por vezes mesmo ausentes. Existe uma relação entre o cobre nos solos (fracção de troca) e nas folhas e raízes, em especial nas amostras que se encontram nas proximidades de Neves Corvo, revelando uma absorção efectiva de cobre desta fracção por parte das plantas. Existe relação entre o cobre no solo e nas plantas com os baixos valores de pH dos solos, mostrando que a maior acidez nos solos corresponde a maiores concentrações de cobre nos solos e nas plantas. O Coeficiente de Absorção Biológica (CAB) calculado é inferior a 1, significando que em média nas plantas analisadas a entrada de cobre na planta não foi significativa.
4. Os *sedimentos* apresentam teores em cobre cerca de oito vezes superiores aos teores de fundo do País em sedimentos de corrente e são em média superiores às concentrações encontradas nos horizontes superficiais dos solos. Os sedimentos colhidos nas linhas de água próximas da Ribeira de Oeiras apresentam as maiores concentrações em cobre, segue-se a área mineira de Neves Corvo e a área da Barragem de Rejeitados. Junto à Mina de Brancanes, antiga exploração de cobre, também se observam algumas concentrações elevadas de cobre, sendo na zona do Lombador os teores de cobre mais baixos.

O comportamento do *ferro* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos mais elevados de ferro do que nos solos colhidos na 1ª Campanha. No entanto, em média, os teores de ferro são mais elevados nas amostras colhidas na 1ª Campanha do que, nas amostras colhidas na 2ª Campanha. A razão para este facto poderá dever-se à oxidação dos sulfuretos com libertação do ferro e, consequentemente, à acidificação recente dos solos devido aos 10 anos de exploração mineira em Neves Corvo. Estes factos levaram à mobilização do ferro dos horizontes superficiais dos solos, processo semelhante embora não tão evidente como no caso do alumínio. Nas amostras de solo colhidas na 1ª Campanha observaram-se maiores concentrações de ferro no CVS embora, a sul desta, nas formações do Flysch, as concentrações de ferro sejam também elevadas, nomeadamente próximo da povoação de Semblana e junto a S. Bárbara de Padrões e, na extremidade sul e sudeste da área de estudo. A distribuição do ferro nos solos colhidos na 2ª Campanha é mais restrita à área da mina de Neves Corvo e explorações antigas e, os teores mais elevados encontram-se nas formações do CVS.
2. O ferro extraído nas várias *fracções* do solo, apresenta uma distribuição diferente consoante as características do solo. Assim, em três das amostras, o ferro encontra-se na sua maior parte sob a forma não cristalina, contrariamente às outras amostras, cujo ferro se encontra fundamentalmente na forma cristalina. As formas não cristalinas de ferro podem ser atribuídas à presença de sílica, de matéria orgânica ou de elementos de transição como o Mn, Cr, V, Co, Ni e Cu naquelas três amostras de solos. A fracção de troca do ferro só é significativa numa única amostra e parece estar relacionada com o baixo valor de pH (4,03).
3. Nas plantas o ferro tem geralmente maior concentração nas *folhas* do que nas *raízes*, havendo no entanto excepções. Estas poderão estar relacionadas com factores como: as ligações do Fe com outros metais, facilitando ou impedindo a sua absorção e translocação, a presença de Ca ou P e, outros factores inerentes à própria planta que poderão permitir regular os níveis de ferro por oxidação e deposição do mesmo na superfície da raiz, não permitindo a sua mobilização para as folhas. As concentrações em geral mais elevadas nas folhas das estevas, encontram-se junto à Mina de Neves Corvo. O padrão de distribuição do elemento nas raízes é semelhante ao apresentado para as folhas, havendo duas excepções onde as concentrações nas raízes são mais

elevadas. A concentração de ferro nas estevas de Neves Corvo varia entre 216 mg kg^{-1} e 2832 mg kg^{-1} nas raízes e 313 mg kg^{-1} e 4647 mg kg^{-1} nas folhas. Como a fracção disponível de ferro é, com uma única excepção, muito baixa e o pH do solo não permite a existência de complexos inorgânicos solúveis, admite-se que a absorção do ferro pelas plantas seja feita através de complexos orgânicos solúveis. Não é muito nítida a relação do ferro no solo (total e fracção de troca) com as plantas. A relação dos teores de ferro nos solos e plantas com o pH dos solos mostra que aparentemente, e embora algumas raízes se comportem de forma contrária, valores mais baixos de pH correspondem a mais altas concentrações de Fe nas plantas e nos solos. O valor calculado para o CAB do ferro é de 1,39 indicando que a absorção do ferro pela planta relativamente ao ferro disponível no solo, é significativa, pois é superior a 1.

4. As concentrações de ferro nos *sedimentos* da área em estudo são em média ligeiramente inferiores às concentrações do elemento no horizonte superficial dos solos. Relativamente aos teores de fundo do País em sedimentos de corrente, a área em estudo apresenta teores ligeiramente superiores a estes. Na área mineira de Neves Corvo nomeadamente, junto à Ribeira de Oeiras e, junto às infraestruturas da mina de Neves Corvo, é onde se encontram os teores mais elevados em ferro nos sedimentos. Junto à Mina de Brancanes, antiga exploração de cobre, também se observam algumas concentrações elevadas em ferro. Na zona do Lombador, os teores de ferro nos solos são mais baixos.

O comportamento do *manganês* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos de manganês mais baixos do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, no entanto, em média, os teores de manganês dos solos colhidos na 2ª Campanha são mais elevados do que os dos solos colhidos na 1ª Campanha. As concentrações médias, em ambas as campanhas, são quase o dobro das concentração médias mundiais (450 mg kg^{-1}), variando entre 91 e 4225 mg kg^{-1} . A distribuição espacial do manganês nos solos da 1ª Campanha, representa essencialmente a distribuição litológica na área com os teores mais elevados coincidentes com o CVS com disposição NW-SE. No entanto, a NW desta área ocorrem ainda teores elevados de manganês devidos à existência de mineralizações deste elemento. Nas amostras dos solos da 2ª Campanha, observa-se maior

concentração do elemento junto à mina de Neves Corvo e a sul desta junto à Ribeira de Oeiras e ainda um pouco mais para sul até próximo de Semblana. A distribuição do manganês nos solos colhidos na 2ª Campanha reflecte a actividade de 10 anos de exploração mineira.

2. O manganês nos solos encontra-se associado em grande parte às *fracções* correspondentes aos óxidos de manganês, óxidos de ferro não cristalino e matéria orgânica, significando a sua baixa disponibilidade. Exceptua-se, tal como para o ferro, a amostra com pH mais baixo (4,03) onde cerca de 80% do manganês se encontra em forma disponível.
3. As *folhas* das estevas apresentam concentrações de manganês superiores às *raízes*. A esteva, principalmente na folha, apresenta concentrações de manganês muito superiores aos níveis de toxicidade para as plantas em geral (1000 mg kg⁻¹). Os níveis de toxicidade são ultrapassados nas estevas desenvolvidas em solos cujo manganês se encontra na fracção de troca do solo ou na fracção orgânica em quantidades significativas. O coeficiente de absorção biológica calculado para o manganês é de 2,15 o que significa que as plantas são acumuladoras deste elemento.
4. Nos *sedimentos* as concentrações em manganês são muito semelhantes às concentrações médias dos sedimentos de corrente derivados de litologias de metassedimentos do País e em média ligeiramente inferiores às concentrações de fundo dos sedimentos de corrente do País. Os valores de manganês nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são superiores no que diz respeito ao valor mínimo e inferiores relativamente ao valor máximo dos solos superficiais também analisados na região. Os teores mais elevados de manganês correspondem aos sedimentos próximos da exploração mineira em Neves Corvo e das aluviões da Ribeira de Oeiras, e ainda em Brancanes e Lombador.

O comportamento do *chumbo* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem em média teores de chumbo mais baixos do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, tal facto pode dever-se à acidificação dos horizontes superficiais do solo provocada pela exploração do minério que facilitaria a mobilização deste metal da superfície dos solos. As concentrações dos solos de ambas as campanhas apresentam níveis médios considerados de fundo geoquímico mundiais

(16 - 48 mg kg⁻¹). O chumbo nos solos colhidos na 1ª Campanha apresenta teores mais elevados nas formações do CVS. Nos solos colhidos na 2ª Campanha, a maior concentração do elemento ocorre junto à mina de Neves Corvo, à Ribeira de Oeiras e S. Bárbara dos Padrões. Os teores de chumbo são mais altos nos solos desenvolvidos nas formações do CVS e mineralizações antigas nestas formações. Também nos solos colhidos na 1ª Campanha os teores mais altos de chumbo estão associados ao CVS e ainda ao Flysch.

2. O chumbo distribui-se preferencialmente pelas *fracções* de óxidos de ferro, seguido dos óxidos de manganês. As fracções de troca e orgânica são, para este elemento, pouco significativas. Aparentemente o chumbo não se encontrava muito disponível para as plantas da região de Neves Corvo, nas condições aqui analisadas.
3. As *folhas* das estevas apresentam, em regra, concentrações maiores de chumbo do que as *raízes*. Atendendo aos baixos teores de chumbo disponíveis nos solos admite-se que o chumbo possa também ser absorvido pelas plantas através das folhas. Na área de Lançadoiras, as plantas têm teores de chumbo mais elevados nas raízes do que nas folhas devido não só ao facto das plantas não serem atingidas pelas poeiras da exploração do minério, mas também à presença de enxofre que inibiria a translocação do chumbo. O CAB calculado para o chumbo e para a planta total é de 1,89. Porém, quando calculados separadamente, CAB da folha e CAB da raiz, estes são respectivamente 1,4 e 0,49, sendo portanto mais significativa a absorção por parte da folha. Assim, em princípio, ocorre nesta espécie de planta translocação raiz-folha sendo ainda de considerar a assimilação através da folha também importante na acumulação de chumbo nos tecidos das estevas.
4. Nos *sedimentos* as concentrações médias de chumbo são semelhantes às dos sedimentos de corrente originados em litologias de metassedimentos. As concentrações de fundo do País em chumbo dos sedimentos de corrente são em média um pouco superiores aos valores dos sedimentos estudados. Os valores de chumbo nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são inferiores relativamente aos dos solos superficiais analisados nesta região. As maiores concentrações de chumbo observam-se na área envolvente da exploração mineira de Neves Corvo embora em Brancanes e no Lombador também se verifiquem valores elevados. Tal como nos solos, também nos sedimentos os teores de chumbo são relativamente baixos.

O comportamento do *enxofre* revela que:

1. Os teores de enxofre na planta são mais elevados nas *folhas* do que na *raíz*. O enxofre não foi determinado nos solos, no entanto, como as mineralizações na área de Neves Corvo são de sulfuretos admite-se que os solos devam conter teores relativamente elevados naquele elemento e provavelmente sob formas disponíveis pois os teores de enxofre nas estevas são elevados.
2. As concentrações de enxofre nos *sedimentos* reflectem aparentemente a actividade mineira em Neves Corvo. As maiores concentrações ocorrem junto à mina de Neves Corvo e a sul da mesma junto à Ribeira de Oeiras. Os valores mais elevados encontrados em linhas de água a juzante da barragem podem significar alguma fuga de água aí contida, por se observarem, associados aos sedimentos a juzante da barragem, cristais de sulfatos. Junto à Ribeira de Oeiras, a sul das infraestruturas da Mina de Neves Corvo e na Mina de Brancanes e ainda no Lombador observam-se também valores relativamente elevados de enxofre. Estes estão provavelmente associados a concentrações de enxofre transportado em águas que drenaram materiais extraídos da Mina de Neves Corvo e, das escombreyras no caso dos sedimentos colhidos nas proximidades da Mina de Brancanes.

O comportamento do *estanho* revela que:

1. Nos *solos* colhidos na 2ª Campanha, ocorrem teores máximos muito mais elevados de estanho do que nos solos colhidos na 1ª Campanha, devendo-se esse facto, à sua exploração a partir dos jazigos de Neves Corvo. Os teores médios de estanho nos solos de ambas as campanhas são semelhantes entre si e são semelhantes aos teores médios mundiais. As concentrações mais elevadas de estanho nos solos colhidos na 1ª Campanha encontram-se no alinhamento NW-SE, mais precisamente a NW, na região de Lançadoiras, tendo-se encontrado também valores importantes nas proximidades da Mina de Brancanes. As formações do CVS são no geral mais ricas em estanho do que as formações do Flysch. As concentrações mais elevadas de estanho nos solos colhidos na 2ª Campanha observam-se junto à mina de Neves Corvo e a sul desta, junto à Ribeira de Oeiras. Os solos colhidos na 2ª Campanha podem ter sido enriquecidos em estanho devido à actividade mineira pelo transporte por via aérea sob forma

particulada. A presença de sulfuretos estaníferos pode ainda ser uma importante fonte de estanho para os solos, tanto nos colhidos na 1ª como na 2ª campanhas. Existe uma tendência para as concentrações mais elevadas de estanho nas folhas e raízes das estevas serem relacionadas com baixos valores de pH nos solos.

2. A translocação do estanho na esteva parece ser baixa pois as *raízes* apresentam concentrações geralmente mais elevadas do que as *folhas*. Nas raízes e também nas folhas o estanho encontra-se acumulado pois tem concentrações médias superiores às concentrações médias do elemento no solo. O comportamento do estanho e a sua relação com as características dos solos e a absorção pelas plantas deverá ser objecto de estudos mais detalhados pois não está ainda muito esclarecido.
3. O estanho nos *sedimentos* apresenta maiores concentrações junto à mina de Neves Corvo, à Ribeira de Oeiras e à Barragem de Rejeitados da mina. Visto este elemento ser um dos produtos de extracção da Mina de Neves Corvo e, apesar de ser um elemento com baixas concentrações, estas localizam-se nas proximidades da exploração actual de cobre e estanho.

O comportamento do *zinco* revela que:

1. Nos *solos* colhidos da 2ª Campanha, ocorrem teores mais elevados de zinco do que nos solos colhidos na 1ª Campanha e ambos são semelhantes aos teores médios mundiais. Nos solos colhidos na 1ª Campanha, além dos teores mais elevados em zinco nas formações do CVS foram ainda detectadas concentrações elevadas numa área a SW e a N de Lançadoiras que podem estar relacionadas com a actividade mineira abandonada. Foram ainda encontrados teores elevados nos solos aluvionares da Ribeira de Oeiras, que podem estar relacionados com a fixação do zinco na matéria orgânica que possivelmente ocorre aqui em maiores quantidades. Também nos solos da 2ª Campanha, as mais elevadas concentrações, atingindo teores no intervalo dos percentis 95-99% se encontram nos solos aluvionares a sul de Neves Corvo, na Ribeira de Oeiras.
2. O zinco apresenta uma grande afinidade com a *fracção* orgânica, por esta ter grande capacidade de reacção com o elemento. Com duas excepções todas as amostras apresentam zinco em percentagem significativa na fracção orgânica, sendo o comportamento destas fracções, em parte, dependente do pH do solo.

3. Nas *folhas* a concentração do zinco é superior à das *raízes*. Nenhuma das plantas apresenta teores acima dos níveis considerados de toxicidade (300 ou 400 mg kg⁻¹). Também não se verifica deficiência (10 a 20 mg kg⁻¹) de zinco nas estevas. Concentrações crescentes de zinco nas folhas e nas raízes das estevas está relacionado com concentrações crescentes de zinco total nos solos e com a fracção orgânica e decrescentes na fracção de troca. O valor do coeficiente de absorção biológica calculado a partir do teor em zinco na fracção de troca do solo é elevado (5,49) indicando que a planta é acumuladora de quantidades consideráveis de zinco. As maiores concentrações de zinco nas plantas encontram-se junto a Neves Corvo, reflectindo possivelmente a actividade mineira actual. Nas áreas mineiras abandonadas as estevas apresentam concentrações menores de zinco, embora na zona de Lançadoiras exista um valor acima do percentil 75%.
4. As concentrações de zinco nos *sedimentos* são semelhantes às concentrações médias de zinco dos sedimentos originados em litologias de metassedimentos sendo inferiores às concentrações de fundo do País para os sedimentos de corrente. Os teores de zinco nos sedimentos de Neves Corvo, Brancanes e Lombador são superiores no que diz respeito ao valor mínimo e inferiores relativamente ao valor máximo dos horizontes superficiais dos solos. As concentrações mais elevadas ocorrem nos sedimentos nas proximidades das infra-estruturas mineiras de Neves Corvo e, junto à Ribeira de Oeiras a sul das infra-estruturas da mina. Também junto à Barragem de Rejeitados da mina as linhas de água que têm as suas cabeceiras a juzante da parede principal da barragem, apresentam concentrações de zinco superiores a percentis de 50%.

O estudo *estatístico multivariado* do conjunto de elementos analisados aos *solos colhidos na 1ª Campanha* foi feito para o conjunto de todas as amostras de solo e separado por litologias.

O cálculo do conjunto dos solos distinguiu dois grupos de classes de amostras relacionados com as litologias do CVS (C) e do Flysch (A), com concentrações mais elevadas de Ag, As, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Pb, Sn e a variável CVS, juntamente com as amostras localizadas nas formações do Complexo Vulcano Sedimentar (CVS) e, concentrações intermédias nestes elementos e mais altas de Zn para as formações do Flysch. Separando as litologias o cálculo revela, no CVS um grupo identificado como

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

tendo as classes de teores mais elevados e que estão associadas às amostras que se encontram na envolvente das mineralizações antigas, e ainda, um pouco a N, às formações de Xistos Negros das Neves, Vulcanitos Ácidos e aos Quartzitos de Lançadoiras. Para o conjunto dos solos do Flysch, o grupo das classes de teores mais elevados corresponde às amostras que se encontram próximas do contacto com as formações do CVS, das formações dos Xistos Negros (CVS) e nas proximidades das explorações abandonadas, nomeadamente, o Cerro da Cachaçada.

Assim, é dos resultados obtidos para todos os solos que se obtém neste caso mais informação.

O estudo *estatístico multivariado* do conjunto de elementos analisados aos *solos colhidos na 2ª Campanha* foi também feito para o conjunto de todas as amostras de solo e separados por litologias.

O objectivo desta representação isolada de litologias foi o de evidenciar agrupamentos com origens diferentes, neste caso, e ao contrário das amostras antigas, que foram colhidas antes da existência da Mina de Neves Corvo, estas, poderiam reflectir de algum modo a actividade mineira actual. No entanto, aparentemente, tal não acontece, ou não é evidente. Assim, e no sentido de relacionar grupos de variáveis e indivíduos com eventos bem definidos foram deduzidas duas equações discriminantes apenas para o conjunto de todos os solos.

Assim, a distribuição dos solos relativamente ao grupo onde se encontram, corresponde, no geral, ao que se esperava. Um grupo, composto pelas concentrações mais elevadas de Cu, Pb, Zn, As, Ni, Co, Mn, Fe, As, Th, Cd, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Al, K, Sn, Y, Sc, Ce, Li, Rb e mais baixas de Sr e Na, pH e à variável quantitativa CVS correspondente às formações do Complexo Vulcano Sedimentar, corresponde a áreas perturbadas pela actividade mineira. Outro grupo composto pelas concentrações intermédias dos elementos atrás referidos e à variável quantitativa Flys referente às formações do Flysch corresponde a áreas menos perturbadas pela actividade mineira e, um terceiro grupo relacionado com concentrações consideradas de fundo para os elementos Zn, Co, Mn, Fe, As, V, P, Ba, K, Li, Rb e mais elevadas para o Na. Algumas das amostras consideradas como contendo concentrações de fundo, estão em áreas que à partida seriam

áreas do CVS próximas de explorações antigas, para as quais a explicação pode ou não, corresponder a situações desajustadas provenientes do cálculo da análise discriminante.

No sentido de fazer a *separação entre anomalias de Cu com origem essencialmente nas rochas a partir das quais os solos se desenvolveram e, anomalias que além desta origem, fossem também devidas às explorações mineiras antigas e actual* presentes na região em estudo foi feito um cálculo de regressão no qual se considerou o Cu como variável dependente, determinada à custa de variáveis independentes de entre as quais a Litologia, como variável qualitativa e, o Fe, o Mn e o Ca como variáveis quantitativas. O cálculo efectuado permitiu determinar uma área e um teor limite acima do qual as anomalias podem ser consideradas, com as devidas reservas, como tendo influência da actividade mineira da região.

Assim e, apesar de não se poder afirmar que as distribuições dos elementos escolhidos como variáveis independentes das duas populações de solos são semelhantes, pois foram colhidas com intervalo de 30 anos em ambientes diferentes, estas (Fe, Mn e Ca) derivam essencialmente da alteração das rochas encaixantes. O Cu apresenta padrões que nítidamente registam a influência de 10 anos de actividade extractiva deste metal.

Os mapas resultantes da aplicação da equação definem espacialmente aqueles que seriam anomalias naturais provenientes da alteração das rochas encaixantes representadas pelos mapas de “Cu teórico” e as anomalias provocadas pela actividade extractiva antiga e actual de metais básicos, definidos pelos mapas residuais.

Em termos de teor limite o teor de corte calculado corresponde ao teor limite a partir do qual, os valores são considerados como tendo influência da actividade mineira. Este valor corresponde ao anómalo de 1ª ordem do Cu, valor este que corresponde a 46,77 mg kg⁻¹ e que define a anomalia.

Dada a relevância da informação que conjuntos de variáveis de vários meios de um mesmo local podem fornecer para o conhecimento do comportamento dos elementos químicos em cada meio desse local, achou-se importante fazer o estudo de dois conjuntos mais restritos de variáveis e indivíduos escolhidos para o efeito. O primeiro com a comparação entre a *concentração total e a fracção de troca dos teores no solo com as folhas e raízes das estevas desenvolvidas nestes solos e ainda o pH dos solos*. O segundo conjunto *solos nas várias fracções e pH dos solos*.

O estudo *estatístico multivariado* do conjunto de elementos Cu, Fe, Mn, Pb, Zn para quatro classes de teores de *solos (totais , fracção de troca), raízes e folhas das estevas e pH dos solos* determinou agrupamentos relacionados com situações identificadas.

Na proximidade da mina de Brancanes os teores dos elementos não foram muito altos nas plantas nem nas fracções de troca, o que significa que, a proximidade à exploração não corresponde, aparentemente, uma disponibilidade que permita a absorção dos elementos por parte da planta, nem que os mesmos metais estivessem em posição de ser assimilados. Relativamente às outras minas com excepção de Neves Corvo, as amostras encontram-se no grupo com teores intermédios. Este grupo pode ter mistura de várias situações não sendo um grupo sobre o qual se devam tirar muitas conclusões. No grupo onde as classes dos teores dos elementos são mais altas é onde se encontram as amostras mais próximas da mina de Neves Corvo, os teores mais altos dos elementos tanto nas folhas e raízes, como na fracção de troca dos solos, estão associados aos valores de pH mais baixos e às formações do CVS. Provavelmente, a constante remobilização de materiais provenientes da exploração mineira leva a que estejam permanentemente a ocorrer reacções químicas.

O estudo *estatístico multivariado* do conjunto de elementos Cu, Fe, Mn, Pb, Zn para quatro classes de teores de *solos nas várias fracções e pH dos solos* determinou agrupamentos relacionados com situações identificadas.

As amostras de solos desenvolvidos no Flysch definem um grupo que representa as classes mais baixas das extracções excepto, o Cu na matéria orgânica, o Zn na fracção disponível e o Fe livre total. Outro agrupamento representa classes intermédias a altas excepto, o Fe na matéria orgânica e amostras que correspondem às que se encontram no CVS junto às mineralizações antigas a NW da área. Um terceiro grupo que representa duas amostras que se encontram nas proximidades da Mina de Neves Corvo com os teores mais elevados em Cu na fracção disponível, na fracção Fe não cristalino, e livre total, que representa também os valores de pH mais baixos.

Na área mineira de Neves Corvo localizam-se os solos nos quais os elementos são mais favoravelmente assimilados por parte das plantas.

Concluí-se então que, existem factores condicionantes junto a Neves Corvo que nos permitiram determinar um grupo fortemente relacionado com a exploração do recurso. No

entanto, a sua aplicação a explorações antigas, tanto em plantas como em solos já não é tão nítida. Aparentemente, a reactividade dos materiais sejam eles remobilizados na exploração do recurso ou, na escombreira, parece ser o factor que mais condiciona, neste caso, a disponibilidade. O comportamento dos elementos parcialmente extraídos nas várias fracções, relacionados com as concentrações encontradas nas estevas nos mesmos locais, é aqui reforçada pela análise destes dois conjuntos de dados. Salienta-se no entanto o facto de que estas conclusões baseadas nas metodologias estatísticas aqui aplicadas têm validade relativa devido ao facto de o número de amostras ser menor que o número de variáveis o que confere ao estudo alguma fragilidade.

O estudo *estatístico multivariado* do conjunto de elementos analisados aos *sedimentos* da área em estudo e depois de serem feitos alguns ensaios de determinação dos índices de contaminação indica que é nas explorações de Neves Corvo e Brancanes que se encontra a maior diversidade dos elementos com teores anómalos nas amostras dos sedimentos. Definiram-se para Neves Corvo três grupos de sedimentos: um grupo que corresponde às concentrações mais elevadas dos elementos normalmente associados às mineralizações e, que se localiza nas proximidades de Neves Corvo e Brancanes, um segundo grupo que corresponde a teores intermédios e, em que as amostras se localizam na Barragem de Rejeitados e ligeiramente mais afastadas de Neves Corvo e Brancanes e ainda dentro da povoação do Lombador; o terceiro grupo corresponde a teores de fundo e localiza-se nas linhas de água a montante do Lombador e de Neves Corvo e serviu de base à definição de teores anómalos.

Como *conclusões gerais*:

Nos solos colhidos na 2ª Campanha as concentrações totais do arsénio, cobre, manganês e zinco são mais altas do que nos solos colhidos na 1ª Campanha sendo mais baixas para alumínio, ferro e chumbo. Este decréscimo foi atribuído à acidificação dos horizontes superficiais dos solos da 2ª Campanha devida à exploração do minério. O Sn apresenta nas duas campanhas de solos concentrações semelhantes sendo porém os valores máximos mais altos obtidos nos solos da 2ª Campanha.

As estevas apresentam concentrações mais elevadas nas folhas do que nas raízes em quase todos os elementos com excepção do ferro e chumbo para algumas amostras. No

8. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

caso do ferro, entre outras características, as concentrações elevadas de cálcio e fósforo (verificadas com o cálculo discriminante) nestas plantas impedem a sua translocação. Relativamente ao chumbo, o enxofre poderá ser responsável pela sua imobilização ao nível das raízes pois o enxofre apresenta nestas valores bastante elevados. Também o estanho apresenta em média concentrações mais baixas nas folhas do que nas raízes. Ocorre antagonismo na absorção de ferro e cobre por parte de algumas estevas observando-se que o ferro parece ser preferido pela planta.

A esteva parece ser uma planta bastante tolerante e bem adaptada a concentrações superiores aos níveis de toxicidade para alguns dos elementos. A esteva revelou-se uma planta acumuladora de alumínio, manganês, ferro, chumbo, zinco e arsénio.

Os resultados obtidos permitem sugerir que a esteva (*Cistus ladanifer* L.) possa ser utilizada como planta estabilizadora de regiões com condições climáticas semelhantes à estudada na tentativa de corrigir elevadas concentrações de elementos presentes nos solos e que a planta tem capacidade de absorver e acumular.

8.2. SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO

No sentido de dar continuidade a este trabalho será importante confirmar os agrupamentos obtidos a partir do cálculo estatístico com uma amostragem mais adequada. Em futuras análises a granulometria < 2mm deve ser utilizada nos solos também na obtenção da extracção total. A análise do enxofre nos solos é também muito importante.

Estudar melhor o sistema solo-planta, e para isso, há que colher um número maior de amostras orientadas para este fim, nas proximidades das minas e, numa zona de referência. Para esta aferição considera-se fundamental determinar características físico-químicas dos solos, que não foram estudadas neste trabalho, por estas serem essenciais para compreender o comportamento geoquímico dos elementos nestes meios e a sua possível absorção por parte das plantas.

O exercício de separação das anomalias do Cu apresenta várias limitações, sendo de utilizar no futuro outras técnicas estatísticas para além das que aqui foram experimentadas para melhor fundamentar as ideias apresentadas.

9. BIBLIOGRAFIA

- ABREU, M. M. (1986)** – “Aspectos do Comportamento do Ferro na Crusta de Meteorização. Alto e Baixo Alentejo”. *Dissertação original para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Agronómica. Ed. GRÁFICA 2000, patrocínio Instituto Nacional de Investigação Científica, 250 p.*
- ABREU, M. M. (1994)** – “Geoquímica do Ambiente- Caracterização, origem e comportamento dos constituintes da crosta de meteorização” *Sebenta do Departamento de Ciências do Ambiente, Instituto Superior de Agronomia.*
- ABREU, M. M.; ROBERT, M. (1985)** -“Characterization of maghemite in B horizons of three soils from southern Portugal”. *Geoderma, 36, 97-108pp.*
- ABREU, M. M.; ROBERT, M. (1987)** - “Relations maghemite-quartz. Etudes dans le milieu naturel (sols rouge du Portugal) et en conditions experimentales”. *Micromorphologie des Sols. Actes de la VII^a Réunion Internationale de Micromorphologie des Sols, Paris, 165-170pp.*
- ABREU, M. M.,VAIRINHO, M. (1990)** - “Anphibole alteration to vermiculite in a weathering profile of gabbro-diorite”. *Soil Micromorphology, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 493-500pp.*
- ABREU, M. M.,VAIRINHO, M. (1991)** – “Plagioclase/scapolite alteration to vermiculite and illite mica in a weathering profile of gabbro-diorite”. *Proceedings 7th EUROCLAY Conference, Dresden, Vol 1., 1-6pp.*
- ABREU, M. M.; FIGUEIREDO, M. O.; WAERENBORGH, J. C.; CABRAL, J. M. P. (1988)** - “Oriented overgrowth of acicular maghemite crystals on quartz”. *Clay Minerals, 23, 357-365pp.*
- “ACTUALIZAÇÃO DO PLANO DE LAVRA” da Mina de Neves Corvo (1994)** – *SOMINCOR Arquivo do Instituto Geológico e Mineiro.*
- ADRIANO, D. C. (1986)** - “Trace Elements in the Terrestrial Environment” *Springer-Verlag New York Inc. 533 p.*
- ADRIANO, D.C. (1992)** - “Biogeochemistry of Trace Metals. Advances in trace research.” *Lewis Pub. 513 p.*
- ALBOUY, L.; CONDE, L. N.; FOGLIERINI, F.; LECA, X.MORIKIS, A. (1981)** – “Le gisement de sulfures massifs polymétalliques de Neves-Corvo, Baixo Alentejo, Sud Portugal”, *Chronique de la Recherche Minière, N°460, 5-27pp*
- ALLOWAY, B. J. (1995)** –“ Heavy metals in soils”. *Blackie Academic & Professional, Sec ed., 368p.*

- ALLOWAY, B. J; AYRES, D. C. (1994)** – “Chemical Principles of Environmental Pollution”. *Blackie Academic & Professional, Sec ed. 291p.*
- ALVARENGA, P. M. L. F. (1997)** – “Estudo da transferência de metais no sistema solo-planta na zona mineira de Aljustrel aplicados à esteva (*Citrus ladanifer* L.), *Dissertação apresentada à Universidade de Évora para obtenção do Grau de Mestre em Química Analítica Aplicada a Processos Bioquímicos e Biotecnológicos.* 164 p.
- ALVES, A.M.; SARMENTO, P.; ROSÁRIO, L.; CRUZ, S.C.; BRANQUINHO, C.; CATARINO, F.; JONES, M.; GRAÇA, M.; SANTOS, L.; COIMBRA, C.N. (1994)** – “Habitats e comunidades Naturais do Campo Branco, elencos riquezas e situações sensíveis” *Relatório produzido para o Departamento de Ambiente da Empresa SOMINCOR.*
- BARNHISEL, R & BERTSCH, P.M. (1989)** - “Chlorides and Hydroxy-Interlayered Vermiculite and Smectite” *In: DIXON, J.B.; WEED, S.B.*– “Minerals in Soil Environment” Second Edition, Soil Science Society of America Book Series, 729-788 p.
- BARRA, M.C.; CERVERA, M.L.; DE LA GUARDIA, M.; SANTELLI, R.E. (2000a)** - “Atomic fluorescence determination of inorganic arsenic in soils after microwave-assisted distillation” – *Analytica Chimica Acta* 407 pp. 155-163.
- BARRA, M.C.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; DE LA GUARDIA, M. (2000b)** - “Especiação de Arsénio- Uma Revisão” - *Química Nova*, 23 (1) pp. 58-70.
- BARRIGA & CARVALHO D. (1983)** – “ Carboniferous volcanogenic sulphide mineralizations in south Portugal (Iberian Pyrite Belt)”; *Memórias dos Serviços Geológicos de Portugal* V. 29, pp. 99-113.
- BARRIGA & CARVALHO, D. (1997)** - “Geology and VMS Deposits of the Iberian Pyrite Belt” *Guidebook Prepared for the Society of Economic Geologists, Neves Corvo Field Conference*, 192 p.
- BARRIGA, F. J. A. S.; CARVALHO, P.; FERREIRA, A.; FYFE, W. S.; HUTCHINSON, R. W. MUNHÁ, J.; NORONHA, F.; OLIVEIRA, J. T.; RELVAS, J. M. R. S. RIBEIRO, A. & GEOMINCOR team (1997)** – “Geology and metallogenesis of Neves Corvo Mine”. *SEG Neves Corvo Field Conference.*
- BATISTA, M. J.; SOUSA, A. J.; PINTO, M. S. (2001)** – “Comparação de teores em cobre de amostras de solos em arquivo desde 1971 e em amostras colhidas nos mesmos locais em 1998 na região de Neves Corvo”. *VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, XII Semana de Geoquímica*, pp.589-592.
- BERTRAND, L.; CARRARA, M.; DELPONT, G.; FEUGA, B.; LANDRY, J.; WOJTKOWIAK, F. (1982)**- “Reconnaissance Hydrogeologique du Gisement de Neves Corvo”. Somincor, Sociedade Mineira de Neves Corvo. *Bureau de Recherches Geologiques et Minières, Agence d’Interventions a l’Etranger.*

- BI, S.P.; AN, S.Q.; TANG, W.; YANG, M.; QIAN, H. F.; WANG, J. (2001) – “Modelling the distribution of aluminum speciation in acid soil solution equilibria with the mineral phase alunite”. *Environmental Geology* 41 pp. 25-36.
- BLANC-VALLERON, M-M & THIRY M. (1997) – “Clay Minerals, Paleoweathering, Paleolandscapes and Climatic Sequences: The Paleogene Continental Deposits in France”. In: PAQUET, H. & CLAUER, N. “Soils and Sediments. Mineralogy and geochemistry”. Springer-Verlag, Germany, pp.223-242
- BORRALHO, V. (1970) – “Determinação de metais pesados extraíveis a frio em amostras de solos e sedimentos”. *Protocolo de análise dos Serviços de Fomento Mineiro, Direção Geral de Geologia e Minas*.
- BORREGO, J.; MORALES, J. A.; DE LA TORRE, M. L.; GRANDE, J. A. (2002)- “Geochemical characteristics of heavy metal pollution in surface sediments of the Tinto and Odiel river estuary (southwestern Spain)”. *Environmental Geology*, 41 pp. 785-796.
- BRADY, N. C.; WEIL, R. R. (1996) – “The Nature and Properties of Soils” *Eleventh edition. PRENTICE HALL INTERNATIONAL EDITIONS*, 740 p.
- BRADLEY, S. B.; LEWIS, J. (1982) – “Transport of Heavy metals on suspended sediments under high flow conditions in a mineralised region of Wales”. *Environmental Pollution (Series B)* 4, 257-267 pp.
- BRANDÃO SILVA, J.; RIBEIRO, A.; FONSECA, P.; OLIVEIRA, J. T.; PEREIRA, Z.; FERNANDES, J. P.; MUNHÁ, J.; BARRIGA, F. J. A. S.; RELVAS, J. M. R. S.; CARVALHO, P.; FERREIRA, A.; BELIZ, A.; NOIVA, P. C.; PACHECO, N.; LEITÃO AJ. A. (1997) – “Tectonostratigraphic Overview of Neves Corvo in the Context of the Variscan Orogeny”. *SEG Neves Corvo Field Conference, Abstracts, Lisbon*, pp. 88.
- BRANDVOLD L. A.; McLEMORE V. T. (1998) – “A study of the analytical variation of sampling and analysis of stream-sediments from areas contaminated by mining and milling”. *Journal of Geochemical Exploration*, 64 pp. 185-196.
- BRÜMMER, G. W. (1986) – “Heavy Metal Species, Mobility and Availability in Soils”. In *The Importance of Chemical “Speciation” in Environmental Processes* eds. M. Bernhaard, F. E. Brinckman, and P. J. Sandler, pp.169-192.
- BRUMMER, J. J.; WOODWARD, G. D. (1999) – “A history of the Zambian ‘copper flower’ *Becium centraliafricanum* (B. homblei)”. *Jornal of Geochemical Exploration*, 65, 133-140.
- BULTEN, E. J.; MEINEMA H. A. (1991) – “Tin” *E Merian (Ed.) VCH* pp.1243-1256.
- BURGUERA, M.; BURGUERA, J. L.; BRUNETTO, M. R. (1991) – “Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by

use of an aluminium-column arsine generator and cold-trapping arsine collection”. *Analytica Chimica Acta*, 261, pp. 105-113.

CALVET, R.; BOURGEOIS, S.; MSAKY, J.J. (1990) – “Some experiments on extraction of heavy metals present in soil” *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 39, pp. 31-45.

CAMBIER, P. & CHARLATCHKA (1999) – “Influence of Reduting Conditions on the Mobility of Divalent Trace Metals in Soils” in *Fate and Transport of Heavy Metals in the Vadose Zone*, Selim H.M. and Inskandar I. K. eds, Arbor Press. pp.159-175.

CARDOSO FONSECA, E. (1982) – “Emploi de l’extraction chimique sélective séquentielle et détermination des phases-support du Pb et du Zn en milie silico-alumineux lors de l’altération supergène: exemple du prospect de Salgueiro (SE-Aveiro. Portugal). *Comun. Serv. Geol. Portugal*, 1982, t. 68, fasc. 2, pp. 267-283.

CARTA DE CAPACIDADE DE USO DE SOLOS (1959) - 1: 50 000-46C, Serviço de Reconhecimento e Ordenamento Agrário, Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura. Papelaria Fernandes, Lisboa.

CARTA DE SOLOS DE PORTUGAL (1964) - “Classificação e caracterização dos solos de Portugal-Região a Sul do Rio Tejo” *Ministério da Economia, Secretaria de Estado da Agricultura, Serviço de Reconhecimento e de Ordenamento Agrário*, 286p.

CARVALHO CARDOSO, J.V.J. (1965) – “Os solos de Portugal, sua classificação, caracterização e génese – 1- A sul do Rio Tejo”- *Direcção Geral dos Serviços Agrícolas, Lisboa*, 309 p.

CARVALHO, D. (1972) – “The metalogenic consequences of plate tectonics and the Upper Paleozoic evolution of southern Portugal”; *Estudos Notas e Trabalhos, Serviço de Fomento Mineiro*, V.20, fasc. 3-4, Porto, pp. 297-320.

CARVALHO, D. (1979) – “Geologia, metalogenia e metodologia da investigação de sulfuretos polimetálicos do sul de Portugal”; *Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisboa*, t- 65, pp. 169-191.

CARVALHO, D. (1982) – “New Paths to Massive Sulphide Exploration in the Iberian Pyrite Belt”; *Comun. Serv. Geol. Portugal, Lisboa*, t. 68 fasc, 2, pp. 149-162.

CARVALHO D.; CONDE, L.; HERNANDEZ ENRILE, J.; OLIVEIRA V.; SHERMERHON, L.J.G.S. (1976) – “Livro-Guia das Excursões na Faixa Piritosa Ibérica” *III Reunião de Geologia do Sudoeste do Maciço Hespérico da Península Ibérica, Faixa Piritosa Ibérica, Comun. Serv. Geol. Port., Lisboa, T. LX*, pp. 271-315.

CARVALHO, P. & FERREIRA, A. (1993) – “Geologia de Neves Corvo: Estado Actual do Conhecimento”, *Simpósio de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, APIMINERAL, Évora, Portugal Mineral*, n. 33, pp. 1.11-1 to 1.11-21.

- CARVALHO, P.; BELIZ, A. (1998)** – “Relatório de Actividades. Área de Prospekção, Neves Corvo”. *Relatório de Actividades do Segundo Semestre de 1997*.
- CASIMIRO MENDES, BETTENCOURT, M. L. (1980)** – “Contribuição para o estudo do balanço climatológico de água no solo e classificação climática de Portugal Continental”. *O Clima de Portugal, Fasc. XXIV, Instituto Nacional de Meteorologia e Geofísica*.
- CASTROVIEJO, S.; AEDO, C.; CIRUJANO, S.; LAÍNIZ, M.; MONTSERRAT, P.; MORALES, R.; GARMENDIA, F. M.; NAVARRO, C.; PAIVA, J.; SORIANO, C. (1993)** – “Flora Ibérica – Plantas Vasculares da Península Ibérica e Islas Baleares”, Vol III, *Real Jardim Botânico, C. S. I. C., Madrid, 730 p.*
- CHAO, T. T. (1972)** - “Selective dissolution of manganese oxides from soils and sediments with acidified hydroxylamine hydrochloride”. *Soil Science Society of American Proceedings*, **36**: 764-768.
- CHAO, T. T.; SANZOLONE, R. F. (1992)** – “Decomposition techniques”. *Journal of Geochemical Exploration*, **44**, 1/3, pp. 65-106.
- CHATTERJEE, A.; DAS, D.; MANDAL, B. K.; CHOWDHURY, T. R.; SAMANTA, G.; CHAKRABORTI, D. (1995)** – “Arsenic in Ground Water in Six Districts of West Bengal, India: the Biggest Arsenic Calamity in the World”. *Analyst*, Vol. 120, 643-650pp.
- CHRISTL, I.; KRETZSCHMAR, R. (2001)** – “Interaction of copper and fulvic acid at the hematite-water interface” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 20, pp. 3435-3442.
- CORSI, A.C.; LANDIM, P. M. B. (2002)** – “Fluvial transport of lead, zinc and copper contents in polluted mining regions”. *Environmental Geology* **41**, pp. 833-841.
- COSTA, J. B. (1999)** – “Caracterização e constituição do solo”. *6ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian*. 527 p.
- COTTON, F. A., WILKINSON, G., MURILLO, C. A., BOCHMANN, M. (1999)** – “Advanced Inorganic Chemistry”. John Wiley & Sons, Inc. 1355p.
- DAVIS, J. C. (1986)** – “Statistics and data analysis in geology” *Second Edition*, Wiley, 646 p.
- DIXON, J. B. (1979)** - “Kaulinite and Serpentine Group Minerals”, In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. – “Minerals in Soil Environment” *Soil Science Society of America Book Series*, pp. 357-398.
- DIZIKES, L.; RIDLEY, W. P.; WOOD, J. M. (1978)** *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1010 in BULTEN, E. J.; MEINEMA H. A. (1991) – “Tin” *E Merian (Ed.) VCH* pp.1243-1256.

- DOLD, B. (1999)** - “Mineralogical and Geochemical Changes of Copper Flotation Tailings in Relation to their Original composition and Climatic Settings – Implications for Acid Mine Drainage and Element Mobility” *These présentée à la Faculté des sciences de l’Université de Genève pour obtenir le grade de Docteur ès sciences, mention sciences de la Terre*, 230p.
- DRAGUN, J. (1998)** – “The Soil Chemistry of Hazardous Materials”. 2nd Edition, Amherst Scientific Publishers, 862 p.
- DUMARESQ, C. G. (1993)** – “The Occurrence os Arsenic and Heavy Metal Contamination from Natural and Anthropogenic Sources in the Cobalt Area of Ontario”. *Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master of Science to the Department of Earth Sciences*, 326 p.
- FANNING, D. S. KERAMIDAS, V.Z.; EL-DESOKY, M. A. (1989)**- “ Micas” In: DIXON, J.B.; WEED, S.B. – “Minerals in Soil Environment” *Soil Science Society of America Book Series*, pp. 552-624.
- FAO-UNESCO (1988)** - Soil Map of the world. Revised Legend. World Soil Resources Report, 60, Rome.
- FARAGO, M.; COLE, M.; XIAO, X.; VAZ, M.C. (1992)** -“Preliminary assessment of metal bioavilability to plants in the Neves Corvo area of Portugal”. *Chemical Speciation and Bioavailability* 4(1).
- FEIO, M (1951)** – “A evolução do relevo do Baixo Alentejo e Algarve” *Comun. Serv. Geol. Portugal t. XXXII 2ª parte*, pp. 303-477.
- FERREIRA, A.M.P.J. (2000)** – “Dados geoquímicos de base de sedimentos fluviais de amostragem de baixa densidade de Portugal Continental: Estudo de factores de variação regional”. *Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para obtenção do Grau de Doutor em Geociências*, 226 p.
- FERREIRA, A.; MIL-HOMENS, M.; ABRANTES, F.; MONTEIRO, J.H.; GASPAR, L.; MIRANDA, M.T.; ARAÚJO, F.; VIANA, A. (2001)** – “ Teores de Chumbo em Sedimentos Superficiais da Plataforma Continental Portuguesa”. *Actas do VI Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa, XII Semana de Geoquímica, Universidade do Algarve*, pp. 576-580.
- FRANCO, J. A. (1971)** – “Nova Flora de Portugal (Continente e Açores)” *Vol I, Lycopodiaceae Umbelliferae Lisboa*, 555 p.
- FÖRSTNER, U.; AHLF, W.; CALMANO W.; KERSTEN, M. (1990)** - “ Sediment Criteria Environment – Contributions from Environmental Geochemistry to Water Quality Management” In: “Sediments and Environmental Geochemistry-Selected Aspects and Case Histories” *Springer-Verlag*, pp. 312-338.

- GAINES, R. V.; SKINNER, H. C. W.; FOORD, E. E.; MASON, B.; ROSENZWEIG, A. (1997)** – “Dana’s New Mineralogy”, *Eight Edition, John Wiley & Sons, Inc.*
- GARRETT, R.G. (1969)** – “The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry” *Economic Geology, Vol. 64, pp. 568-574.*
- GASPAR, O. (1991)** - “Paragenesis of the Neves-Corvo volcanogenic massive sulphides”; *Comun. Serv. Geol. Portugal t.77, pp. 27-52;*
- GASPAR, O. C. (1996)** - “Microscopia e petrologia de minérios aplicadas à génese, exploração e mineralurgia dos sulfuretos maciços dos jazigos de Algustrel e Neves Corvo” – *Estudos Notas e Trabalhos, Instituto Geológico e Mineiro, tomo 38, 195 p.*
- GASPAR, O. C. (1998)** – “História da Mineração dos Depósitos de Sulfuretos Maciços Vulcanogénicos da Faixa Piritosa Portuguesa” *Boletim de Minas Vol.35 N°4 pp. 401-414;*
- GASPAR, O. C. (2002)** – “Mineralogy and sulfide mineral chemistry of the Neves-Corvo ores, Portugal: Insight into their genesis”. *The Canadian Mineralogist, Vol 40, pp. 611-636.*
- GASPAR, O & PINTO, A. (1994)** – “Mineralogy applied to metallogenesis and beneficiation of the Neves-Corvo ores” *Estudos Notas e Trabalhos I.G.M., t.36, pp. 67-75;*
- GATEHOUSE, S.; RUSSEL, D. W.; VAN MOORT, J. C. (1977)** – “Sequential soil analysis in exploration geochemistry”. *Journal of Geochemical Exploration, Elsevier, pp. 483-494.*
- GLANZMAN R. K. & CLOSS G. L. (1993)** – “Quality assurance and control guidelines for exploration and environments” *Explore n° 78 pp. 5-6.*
- GOMES, C.S.F. (1988)** – “Argilas. O que são e para que servem”. *Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa. 457 p.*
- GOMMY, C (1997)** – “Optimisation d’un schema de speciation des metaux Pb, Zn, Cd et Cu: Application a des sols pollues du Nord de la France” – *These présentée pour obtenir le grade de Docteur de l’Universite de Technologie de Compiègne 355 pp.*
- GRAHAM, M. C.; MACKENZIE, A. B.; COOK, G. T.; MCDONALD, P. (1996)** - “Chemical Features of Components of Humic Substances and Implications for Metal Mobility”. *SEGH 14th European Conference, Abstracts, pp. 63.*
- GRIMES, D. & CARVALHO, D. (1994)** - “Geochemical Exploration Studies in the Portuguese Pyrite Belt”. *US Geological Survey Bulletin 2081.*
- GUIDELINES FOR USE AT CONTAMINATED SITES IN ONTARIO (1997).** *Ministry of Environment and Energy, p.90.*

- GUPTA, S. K.; MEHROTRA, I.; VIR SINGH, OM (1990)** – “Simultaneous extraction scheme: A method to characterise metal forms in sewage sludge”. *Environmental Technology*, Vol. 11, pp. 229-238.
- GUPTA, S. K.; VOLLMER, KREBS, R. (1996)** – “The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management” – *The Science of the Total Environment*, 178, pp.11-20.
- HAWKES, H. E.; WEBB, J. S. (1962)** – “Geochemistry in Mineral Exploration”. *Harper&Row, Publishers, New York and Evanston*, 415 p.
- HENRIQUES, F. S.; FERNANDES, J. C. (1991)** – “Metal uptake and distribution in rush (*juncus conglomeratus* L.) plants growing in pyrites mine tailings at Lousal, Portugal”. *The Science of Total Environment*, O2, pp. 253-260.
- HOWARD, A. G.; HUNT, L. E. (1993)** – “Coupled Photooxidation-Hydride AAS Detector for the HPLC of Arsenic Compounds”. *Analítica Chemica*, 65, pp. 2995-2998.
- INSTITUTO NACIONAL DE ESTATÍSTICA** - www.ine.pt
- ISO 565 (1990)** - Test sieves – Metal wire cloth, perforated metal plate and electroformed sheet-Nominal sizes of openings.
- ISO 11464 (1994)** – Soil quality-Pretreatment of samples for physico-chemical analyses.
- JARVIS, I. & JARVIS, K. E. (1992)** – “Inductively Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry in Exploration Geochemistry”. *Journal of Geochemical Exploration*, 44, 1/3, pp. 139-200.
- JUNG, M.C., THORNTON, I. & CHON, H-T (1995)** - “Arsenic, Sb, and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine”. *Public SEGh 14th EUROPEAN CONFERENCE*.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1985)** – “Trace elements in soils and plants”, 3rd edition, *CRC Press, Inc.*, 315 p.
- KERSTEN, M.; DICKE, M.; KRIEWS, M.; NAUMANN, K.; SCHMIDT, D. (1989)** – “Distribution and Fate of Heavy Metals in North Sea” in Salomons B. L. B.; Förstner Pollution of the North Sea, 300-421pp.
- KNICKERBOCKER, C.; NORDSTROM, D. K.; SOUTHAM, G. (2000)** – “The role of “blebbing” in overcoming the hydrophobic barrier during biooxidation of elemental sulfur by *Thiobacillus thiooxidans*”. *Chemical Geology* 169, pp. 425-433.
- LECA, X; RIBEIRO, A; OLIVEIRA, T.; BRANDÃO SILVA, J.; ALBOUY, P.; CARVALHO, P.; MERINO, H. (1983)** – “Cadre Géologique des Mineralisations de Neves Corvo, Baixo-Alentejo, Portugal, Litostratigraphie, Paleogéographie et Tectonique” *Mémoire du B. R. G. M. n° 121*, 79 p.

- LEE, J. S.; CHON, H.T.; KIM, K. W. (1998) – “Migration and dispersion of trace elements in the rock-soil-plant system in areas underlain by black shales and slates of the Okchon Zone, Korea”. *Journal of Geochemical Exploration* 65, pp. 61-78.
- LEGITTIMO, P. C.; DUCCESCHI, L.; MARTINI, M. (1995) – “Plant species as indicators of geochemical anomalies: Experiences on *Ilex aquifolium* (Holly)”. *Environmental Geology* 25, pp.114-118.
- LEVINSON, A.A. (1980) – “Introduction to Exploration Geochemistry”, *Applied Publishing Ltd*, 924 p.
- LORING, D. H. (1991) – “Normalization of heavy-metal data from estuarine and coastal sediments”. *ICES J. mar. Sci.*, 48: pp. 101-115.
- MARCOUX, E. & LEISTEL, J.M. (1998) – “Mineralogy and Geochemistry of massive Sulphide Deposits Iberian Pyrite Belt”. *BRGM, Orleans*.
- McGRATH, D. (1996)- “Application of single and sequential extraction procedures to polluted and unpolluted soils. *The Science of the Total Environment*, 178, pp. 37-44.
- MICHIE, U. M. & GARRETT, R. G.(1972) – “Discussions: The determination of sampling and analytical errors in exploration geochemistry” *Economic Geology*, Vol. 68, pp. 281-284
- MILNES, A. R. & FITZPATRICK, R. W. (1989) – “Titanium and Zirconium Minerals” In: DIXON, J.B.; WEED, S.B.– “Minerals in Soil Environment” *Second Edition, Soil Science Society of America Book Series*, pp.1132-1194.
- MORGADO, R.; BRITO, A.; SARMENTO, P (1998) – “A gestão da informação na área ambiental: caso estudo da Mina de Neves Corvo” *IV Simpósio Internacional de Sulfuretos Polimetálicos da Faixa Piritosa Ibérica, Lisboa*, pp. F3 1-17.
- MORTON, J.; SEMRAU, J. D.; HAYES, K. F. (2001) - “An X-ray adsorption spectroscopy study of the structure and reversibility of copper adsorbed to montmorillonite clay”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol.65, No. 16, pp. 2709-2722.
- MUNHÁ, J.; PACHECO, N.; BELIZ, A.; RELVAS, J. M. R. R.; HODDER, R. W. (1997) – “Physical and chemical characterisation of the Neves Corvo Felsic Volcanism”. *SEG Neves Corvo Field Conference, Abstracts, Lisbon*, pp. 89.
- NAGARAJU, A.; KARIMULLA, S. (2002) – “Accumulation of elements in plants and soils in and around Nellore mica belt, Andhra Pradesh, India – a biogeochemical study”. *Environmental Geology*, 41 pp. 852-860.

- NALOVIC, L.; PINTA, M. (1972a)** – “Comportement du fer en présence des éléments de transition. Étude expérimentale: précipitations, déshydratation, dissolution”. *C. R. Ac. Sci., Paris, t. 274: 628-631pp.*
- NALOVIC, L.; PINTA, M. (1972b)** – “Comportement du fer en présence des éléments de transition. Étude expérimentale: lessivage des hydroxydes hydratés par de l’eau, à l’air libre. *C. R. Ac. Sci., Paris, t. 275: 153-156pp.*
- O CLIMA DE PORTUGAL (1991)** – “Normais Climatológicas da Região de «Alentejo e Algarve» correspondentes a 1951-1980”, *Fascículo XLIX, volume 4, 4ª região.*
- OLIVEIRA, J.T. (1992)** “**CARTA GEOLÓGICA DE PORTUGAL** (escala 1/200 000) Notícia Explicativa da Folha 8”. *Serviços Geológicos de Portugal;*
- OLIVEIRA, J.T (1990)** – “South Portuguese Zone” in DALLMEYER & MARTINEZ *Pre-Mesozoic Geology of Iberia, Berlin, Springer-Verlag, pp. 333-346.*
- OLIVEIRA, J.T; CARVALHO, P.; PEREIRA, Z.; PACHECO, N.; FERNANDES, J.P. KORN, D. (1997)** – “Stratigraphy of the Neves Corvo Mine Region”. *SEG Neves Corvo Field Conference Abstracts, Lisboa, pp.86-87.*
- O’NEILL, P. (1993)** – “Environmental Chemistry”. *Second Edition, CHAPMAN & HALL. 267 p.*
- PÉDRO G. (1997)** - “Clay minerals in weathered rock materials and in soils” *In: PAQUET, H. & CLAUER, N. “Soils and Sediments. Mineralogy and Geochemistry”. Springer-Verlag, Germany, pp.1-18.*
- PEREIRA COUTINHO, A. X. (1974)** – “Flora de Portugal” *2ª ed. Por Ruy Teles Palhinha.*
- PEREIRA, G.; SOUSA, A.J. (1991)** – “Análise de dados para o tratamento de quadros multidimensionais”. *Textos de Apoio ao curso Intensivo de Análise de Dados.*
- PINTO, A.; FERREIRA, A.; BOWLES, J. F. W. (1995)** – “Caracterização de minerais raros do jazigo de Neves-Corvo e suas implicações metalogénicas”. *Universidade do Porto Faculdade de Ciências, Museu e Laboratório Mineralógico e Geológico, Memória Nº4 pp. 665-670.*
- PINTO, A.; FERREIRA, A.; BOWLES, J. F. W.; GASPAR, O. C. (1997)** – “Mineralogical and Textural Characterisation of the Neves Corvo Ores. Metallogenetic Implications”. *SEG Neves Corvo Field Conference Abstracts, Lisboa, pp. 90.*
- PINTO, M. S. (1977)** – “Espectrometria ICP e geoquímica analítica”. *Comun. dos Serviços Geológicos de Portugal, Tomo LXII, pp. 275-290.*

PRATAS J. (1996)- “Aplicações de Prospeção Biogeoquímica – Selecção de espécies bioindicadoras em algumas áreas mineiras de Portugal”; *Tese para obtenção do grau de Doutor no Departamento de Ciências da Terra, Universidade de Coimbra, 1064 p.*

“PROJECTO DE PLANO DE ORDENAMENTO E EXPLORAÇÃO DA CAÇA E DE APROVEITAMENTO TURISTÍCO-CINEGÉTICO DAS PROPRIEDADES ENGLOBALADAS NO COMPLEXO MINEIRO DE NEVES CORVO”. *Relatório produzido pelo Departamento de Ambiente da Empresa SOMINCOR.*

QUESADA, C. (1992) – “Evolución Tectónica del Macizo Ibérico (Una historia de crecimiento por acreencia sucesiva de terrenos durante el Proterozoico Superior y el Paleozoico)”. *Paleozoico Inferior de Ibero-America, Universidade de Extremadura.*

QUEVAUVILLER, P. (1998) – “Method Performance Studies for Speciation Analysis”. *Published by The Royal Society of Chemistry, 271 p.*

RAMSEY, M.H.; THOMPSON, M.; HALE, M. (1992) – “Objective evaluation of precision requirements for geochemical analysis using robust analysis of variance” – *Journal of Geochemical Exploration, 44, pp. 23-36. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.*

“RELATÓRIO DE ACTIVIDADES” (1990) - Empresa SOMINCOR *Arquivo do Instituto Geológico e Mineiro.*

REGO, M. (1996) - “Mineração no Baixo Alentejo”; *CÂMARA MUNICIPAL DE CASTRO VERDE. Gráfica Maiadouro 252 p.*

REIS, E. (2001) – “Estatística Multivariada Aplicada”. *Edições Sílabo, 2ªed. Revista e corrigida. 343 p.*

REIS, E.; MELO, P.; ANDRADE, R.; CALAPEZ, T. (1999) – “Estatística Aplicada Vol.2”. *Edições Sílabo, 322 p.*

RELVAS, J.M.R.S (2000) - “Geology and Metallogenesis at the Neves Corvo Deposit, Portugal”; *Tese de Doutoramento pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, 259 p.*

RICHARDS, D.G. (1995) – “Environmental Geochemistry of Heavy Metals in a Portuguese River Basin”. *Thesis submitted to the University of Liverpool in fulfilment of the degree of M. Phil., 192 p.*

RYAN, D. J.; WINDOM, H. L. (1988) – “A Geochemical and Statistical Approach for Assessing Metal Pollution in Coastal Sediments” in: SEELIGER, U.; LACERDA, L.D.; PATCH INEELAM (Eds), *Metals in Coastal Environments of Latin America, Springer-Verlag pp. 47-58.*

SARB, Consulting, Inc. Environmental Scientists (1997)- “Environmental Geochemistry of Ore Deposits and Mining Activities-Short Course”. *Norway.*

- SÉBY, F.; POTIN-GAUTIER, M.; GIFFAUT, E.; DONARS, F. X. (2001)** – “A critical review of thermodynamic data for inorganic tin species”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No.18, pp 3041-3053.
- SCHWERTMANN, U. (1964)** - “Differenzierung der Eisenoxide des Bodens”. *Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkund*, **105 (3)**: 194-202.
- SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R. M. “Iron oxides” in DIXON (1989)** – “Mineral in Soil Environments”. *Soil Science Society of America Book Series*, pp.145-176.
- SEGALEN, P. (1970)**- “Extraction du fer libre des sols a sesquioxides par la méthode de De Endredy par irradiation a l'ultraviolet de solutions oxaliques”. *Cahiers O.R.S.T.O.M., série Pédologie*, **8(4)**: 483-496.
- SELENIUS O.S.; ESBENSEN, K. (1995)** – “Separating anthropogenic from natural anomalies in environmental geochemistry”; *Journal of Geochemical Exploration*, 55, 55-66pp.
- SERRANTI, S; FERRINI, V.; MASI, U.; CABRI, L. J. (2002)** – “Trace-element distribution in cassiterite and sulfides from rubané and massive ores of the Corvo deposit, Portugal”. *The Canadian Mineralogist*, Vol.40, pp. 815-835.
- SHUM, M.; LAVKULICH, L. (1999)** – “Speciation and solubility relationships of Al, Cu and Fe in solutions associated with sulfuric acid leached mine waste rock.” *Environmental Geology*, 38 (1). Springer-Verlag, 59-68 pp.
- SIORMINP**, www.igm.pt, Sistema de Informação de Ocorrências e Recursos Minerais Portugueses, Instituto Geológico e Mineiro.
- SNIRH** (Sistema Nacional de Recursos Hídricos) www.inag.snirh.pt
- SKINNER, B. J.(1986)** – “Earth Resources”. *Prentice-Hall*, third edition, 166 p.
- SPARK, D. L. (1995)** – “Environmental Soil Chemistry”. *Academic Press*, 267p.
- SWAN, A.R.H; SANDILANDS, M. (1995)** – “Introduction to Geological Data Analysis”. *Blackwell Science, Ltd.* 446 p.
- TACK, F. M.; VERLOO, M. G. (1996)**-“Impact of single reagent extraction using NH₄Oac-EDTA on the solid phase distribution of metals in a contaminated dredged sediment” – *The Science of the Total Environment*, 178, pp. 29-36.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. (1979)** – “Sequential Extration Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals” – *Analytical Chemistry*, Vol. 51, n° 7, pp. 844-851.

- THOMPSON, M. (1992)** – “Data quality in applied geochemistry: the requirements, and how to achieve them” – *Journal of Geochemical Exploration*, 44, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. pp. 2-22.
- URE, A. M. (1996)**- “Single extraction schemes for soil analysis and related applications” – *The Science of the Total Environment*, 178, pp. 3-10.
- VAN LOON J. C. & BAREFOOT R.R. (1988)** – “Analytical Methods for Geochemical Exploration”. *Academic Press, Inc.* 343 p.
- VAIRINHO, M. M.; CARDOSO FONSECA, E. (1989)** – “Estudo químico e mineralógico do chapéu de ferro da mineralização sulfureta da Tinoca (Alto Alentejo – Portugal). Determinação das fases-suporte do Cu, Zn, Pb por extracção química selectiva sequencial. *Estudos Notas e Trabalhos, D. G. G. M., t. 31, pp. 3-9.*
- VRECA, P.; PIRC, S.; SAJN, R. (2001)** – “Natural and anthropogenic influences on geochemistry of soils in terrains of barren and mineralised carbonate rocks in the Pb-Zn mining district of Mezica, Slovenia”. *Journal of Geochemical Exploration* 74, pp. 99-108.
- YU, J-Y; McGENITY, T. J.; COLEMAN, M. L. (2001)**- “Solution chemistry during the lag phase and exponential phase of pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* “. *Chemical Geology*, 175, pp. 307-317.
- ZHANG, J.; LION, L. W.; NELSON, Y. M.; SHULER, M. L.; GHIORSE, W. C. (2002)** – “Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix disphora* SS1”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 5, pp. 773-781.
- ZHANG, Y.; FRANKENBERGER, JR. (2003)** – “Determination of Selenium and Speciation in Wetland Sediments by Parallel Extraction”. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Issue Vol. 83 nº 4 pp.315-326.

DETERMINAÇÃO DOS TEORES DE COBRE POR EXTRACÇÃO A FRIO, NO LABORATÓRIO DE BEJA DOS EX-SERVIÇOS DE FOMENTO MINEIRO PARA SOLOS E SEDIMENTOS DE CORRENTE

Esta determinação consiste em:

Introduzir uma medida de amostra peneirada (aproximadamente 0,2 g) numa série de 10 tubos de ensaio. Juntar a solução tampão até à marca de 5 ml. Juntar 2 ml de ditizona (0,001%).

Seguidamente agitar vigorosamente o tubo durante 2 minutos. Colocar os tubos no suporte e deixar os líquidos separarem-se. Avaliar o teor de cobre por comparação com os padrões. Se a cor da fase orgânica for vermelha, adiciona-se quantidades de ditizona, e volta a agitar durante 30 segundos. Repetem-se as adições ditizona, seguidas de 30 segundos de agitação até a cor ficar dentro dos azuis (BORRALHO, 1970).

Cobre extraível a frio em p.p.m. = (ml de ditizona) x microgramas do padrão igualado)

Reagentes:

- 1- Ditizona (0,01%) em tetracloreto de carbono: dissolva 40 mg em 400 ml de tetracloreto de carbono e conserve numa garrafa termo.
- 2- Ditizona (0,01%) em benzeno: dissolva 40 mg em 400 ml de Benzeno e conserve numa garrafa termo.
- 3- Ditizona (0,001%) em benzeno ou tuoleno: misture 40 ml da solução a 0,01% com 360 ml de benzeno ou tuoleno.
- 4- Solução tampão: dissolva 50 g de tri-citrato de amónio e 20 g de hidrocloreto de hidroxilamina em 800 ml de água. Junte 5 ml de azul de timol seguido de ácido clorídrico concentrado (usualmente cerca de 48 ml) até se obter cor de rosa com permanência. Dilua a 1 litro com água e reajuste, se necessário o pH que deve ser 2,0. Extraia com ditizona (0,01%) em tetracloreto de carbono até ficar livre de cobre e remova o excesso de ditizona por extracção com clorofórmio.
- 5- Solução de azul de timol a 0,04%: dissolva 100 mg de azul de timol em 21,5 ml de 0,01 N Na OH. Dilua a 250 ml com água.
- 6- Solução padrão de cobre: 100 microgramas de cobre por ml - dissolva 196,5 mg de sulfato de cobre (pentahidrato) em água, junte 5 ml de ácido clorídrico concentrado e dilua a 500 ml.

PROTOCOLOS DE ANÁLISE DAS EXTRACÇÕES SELECTIVAS

2.1.- Extracção com acetato de amónio 1M a pH 4.5

Pesa-se 1g de amostra de granulometria inferior a 2 mm e coloca-se num tubo de centrífuga (polietieno). Adicionam-se 20 ml de $\text{CH}_3\text{COO NH}_4$ 1 M, pH 4,5. Fecha-se o tubo com uma tampa de polietieno e coloca-se a agitar num agitador mecânico durante 6 horas, após o que é centrifugado e o material sobrenadante filtrado para um balão volumétrico de 50 ml. A lavagem do filtro e o preenchimento do balão até perfazer os 50 ml são feitos com água destilada.

A preparação da solução de acetato de amónio 1 M a pH 4,5 foi feita do seguinte modo:

Dissolve-se num copo 77,08 g de acetato de amónio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) transferindo a solução para um balão volumétrico de um litro e completa-se com água destilada. O valor do pH da solução ajusta-se a 4,5 com ácido acético concentrado (CH_3COOH).

2.2. Extracção com cloridrato de hidroxalamina 0.1 M numa solução de HNO_3 0.01 M. Para determinação do Mn e elementos associados a este na extracção (CHAO, 1972).

Foi pesado 1 g de amostra num tubo de centrífuga (polietieno). Adicionaram-se 20 ml de cloridrato de hidroxalamina 0,1 M. Fechou-se o tubo com uma tampa de polietieno e foi a agitar num agitador mecânico durante 6 horas, após o que foi centrifugado e o sobrenadante filtrado para um copo de Teflon.

a) Destruição da hidroxalamina

Colocou-se o copo de Teflon numa placa de aquecimento a 100°C e deixou-se evaporar completamente a solução. Ao resíduo da evaporação foram adicionados 2 ml de HNO_3 concentrado (65%).

Deixou-se evaporar completamente. O resíduo foi retomado com 2 ml de HCl concentrado (37%). Após completa dissolução adicionou-se um pouco de água destilada. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 50 ml e preenchido com água destilada.

b) Solução de cloridrato de hidroxilamina (NH_2OHHCl 0.1 M a pH=2.0 em HNO_3 0.01 M)

Dissolveram-se 6,949 g de cloridrato de hidroxilamina (NH_2OHHCl) numa solução de ácido nítrico 0,01 M, agitando. Transferiu-se para um balão volumétrico de 1 litro que foi preenchido com a solução de ácido nítrico 0,01 M.

2.3.- Extracção com reagente TAMM na obscuridade para a selecção de Fe livre amorfo e elementos a este associados (SCHWERTMANN, 1964).

Pesou-se 1 g de amostra num tubo de centrífuga (polietileno). Adicionaram-se 40 ml de reagente de Tamm. Fechou-se o tubo com uma tampa de polietileno e colocou-se imediatamente ao abrigo da luz. Foi a agitar ao abrigo da luz num agitador mecânico durante 4 horas, após o que foi centrifugado e o sobrenadante filtrado para um copo de Teflon.

a) Destruição dos oxalatos

Ao sobrenadante adicionaram-se 30 ml de água régia e levou-se a evaporar a seco numa placa de aquecimento a aproximadamente 120°C. Repetiu-se a operação. Juntaram-se 3 ml de H_2O_2 a 100 volumes e deixou-se evaporar completamente. O resíduo foi retomado com 2 ml de HCl concentrado (37%). Após completa dissolução adicionou-se um pouco de água destilada. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 50 ml e o volume preenchido com água destilada.

b) Reagente Tamm

Dissolveram-se 12,6 g de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $M=126,07$ g/mol) e 24,9 g de oxalato de amónia ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $M=142,11$ g/mol) num copo de água destilada. Transferiram-se as soluções para um balão volumétrico de 1 litro. Homogeneizou-se e completou-se o volume com água destilada.

2.4.-Extracção com o reagente Tamm sob radiação ultra violeta para a selecção de sulfuretos e Fe livre cristalino (SEGALEN, 1970).

Pesou-se 1 g de amostra num tubo de centrífuga (polietileno). Adicionaram-se 40 ml de reagente Tamm. Colocaram-se os tubos sob uma lâmpada de radiação UV, com uma

potência aproximada de 300 W, durante 4 horas, agitando regularmente. Centrifugou-se e o sobrenadante foi filtrado para um copo de Teflon.

a) Destruição dos oxalatos

Ao sobrenadante adicionaram-se 30 ml de água régia e levou-se a evaporar a seco numa placa de aquecimento a aproximadamente 120 ° C. Repetiu-se a operação. Juntaram-se 3 ml de H₂O₂ a 100 volumes e deixou-se evaporar completamente. O resíduo foi retomado com 2 ml de HCl concentrado (37%). Após completa dissolução adicionou-se um pouco de água destilada. A solução foi então transferida para um balão volumétrico de 50 ml e o volume preenchido com água destilada.

O reagente Tamm está descrito na extracção anterior.

2.5.-Extracção com peróxido de hidrogénio a 100 volumes para determinação dos elementos na matéria orgânica

Pesou-se 1 g de amostra num tubo de centrífuga (polietileno). Adicionou-se 1 ml de H₂O₂ a 100 volumes (nos casos em que se verificou reacção violenta, adicionaram-se algumas gotas de etanol e esperou-se alguns minutos). O tubo foi colocado em banho maria e mantido à temperatura de 60 °C. Deixou-se evaporar completamente. Repetiu-se esta operação até perfazer 6 ml de H₂O₂ evaporados. Ao resíduo da evaporação adicionaram-se 10 ml de acetato de amónio 1 M a pH=4,5. Fechou-se o tubo com uma tampa de polietileno e levou-se a agitar num agitador mecânico durante 1 hora, após o que foi centrifugado e o sobrenadante filtrado para um balão volumétrico de 50 ml. A lavagem do filtro e o preenchimento do balão foram feitos com água destilada.

2.6.- Ajustamento necessários durante as extracções

O ajustamento das soluções reflete-se essencialmente nas soluções de retoma, em todos os casos estas foram feitas de acordo com os protocolos atrás referidos as excepções são feitas para os casos que seguidamente se enunciam:

- Nas extracções com cloridrato de hidroxilamina, quando se procede à destruição da hidroxilamina o resíduo no protocolo inicial foi retomado com 2 ml de HCl concentrado (37%) como parecia não resultar bem para algumas amostras isto foi alterado para a amostra 42A, 114A e 115A por exemplo, para retoma em 10 ml de HCl (10%) e preenchidas até 50 ml com água destilada (branco).

ANEXO 2.

- Outras foram retomadas a 10 ml de HCl (20%) foi o caso por exemplo 111A e 146A.
- Na extracção de peróxido de hidrogénio ao resíduo de evaporação foram adicionados 10 ml de acetato de amónio no caso do protocolo usado para a maioria das amostras, no caso da amostra 46A os tubos das amostras foram preenchidos com 50 ml de acetato de amónio 1 M a pH=4,5.
- No caso da extracção com acetato de amónio as amostras 111A, 114A, 115A, 115AR, 146A, 174A, 175A, 175AR, 176A, 187A, 187AR, 190A, em vez dos balões serem de 50 ml e portanto, preenchidos até este volume com água destilada, os balões eram de 25 ml e foram preenchidos até este volume com água destilada.

ESPECIAÇÃO DO ARSÊNIO

Tal como nos métodos anteriormente descritos também a especiação depende de uma leitura não directa dos materiais, o que leva a que as matrizes analisadas sofram um tratamento prévio, que tem que ser em todas as etapas controlado e conhecido (QUEVAUVILLER, 1998).

Numa análise de especiação este processo passa pelo tratamento físico e digestão, extracção e purificação. Estas amostras ainda podem ter etapas intermédias, mas, a cada uma dela é acrescido um erro de incerteza que será adicionado à determinação final.

Esta determinação consistiu em, utilizar a fluorescência atómica com prévia digestão por microondas obtendo o As inorgânico (As (III) + As (V)) da seguinte forma:

- Colocando no reactor 0,25 g de amostra, 25 ml de HCl 8M e 5 ml de KI a 30% (que inibe a redução de As(V) a As(III)). Antes de fechar o reactor foi colocada lã de vidro na parte superior com o objectivo de impedir a passagem de partículas sólidas que pudessem obstruir o sistema de destilação.
- Na amostra 82 P (folha), em vez de 5 ml de KI foram adicionados 3 ml, devido a problemas durante a destilação (formação de um sólido incandescente dentro do reactor).
- No tubo do material destilado foram adicionados 10 ml de água ultrapura e 5 ml de cloridrato de hidroxalamina a 25% (p/v).
- A sequência da destilação a máxima potência do microondas (700W), foi a seguinte: 1 minuto, parar, 1 minuto, parar, 1 minuto, parar, 1 minuto, parar. Posteriormente adicionou-se ao produto destilado, água ultrapura (destilada) até perfazer 100 ml, fazendo-se então a leitura do conteúdo em As, como As inorgânico total.
- As medições de fluorescência foram levadas a cabo com uma lâmpada de As com 197,3 nm de comprimento de onda utilizando o detector de fluorescência Excalibur PS Analytical Mod. 10033.

As condições para a fluorescência com a geração de hidróxidos foram as seguintes:

Borohidróxido de sódio a 3% estabilizado com hidróxido sódico a 0,5% e filtrado com membranas de 0,45 micra. O caudal empregue foi de 2,5 ml/min, ácido clorídrico com um caudal de 6 ml/min, o Argon como gás inerte portador da amostra, com um caudal de 300 ml/min e, ar seco com um caudal de 3,5 L/min.

As medidas de fluorescência das amostras foram interpolaram com um calibrador padrão de As (III) de 0,1 a 1 µg/L.

ANEXO 3.

O procedimento na determinação do As (III) aqui empregue foi o mesmo, excepto que neste caso não se adicionou KI.

O As (V) é determinado por diferença entre o As inorgânico total e o As(III).

ESTATÍSTICAS DAS AMOSTRAS DA 1ª CAMPANHA (mg kg⁻¹)

Elem.	Média	Mediana	Moda	Min	Máx	perc.25	perc.75	M. geom.	Desv. Pad.	Variância
Ag_ANT	0,27	0,25	0,25	0,25	2,90	0,25	0,25	0,26	0,20	0,04
Au_ANT	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00		
Ba_ANT	447,24	410,00	429,00	199,00	2345,00	323,00	507,00	416,94	206,74	42739,76
Be_ANT	1,69	2,00	2,00	1,00	3,00	1,00	2,00	1,58	0,60	0,36
Bi_ANT	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50		
Ca_ANT	1192,97	1100,00	1100,00	200,00	3600,00	900,00	1300,00	1076,37	556,19	309352,53
Cd_ANT	0,39	0,20	0,20	0,20	1,80	0,20	0,50	0,31	0,34	0,12
Ce_ANT	55,46	52,00	49,00	21,00	112,00	43,00	66,00	52,43	18,96	359,29
Co_ANT	12,64	12,00	12,00	1,00	55,00	8,00	15,00	11,02	7,11	50,59
Cr_ANT	60,81	62,00	70,00	23,00	98,00	50,00	71,00	58,34	16,43	269,80
Hf_ANT	1,43	1,40	1,40	0,60	2,80	1,20	1,60	1,39	0,36	0,13
K_ANT	16205,40	15400,00	14900,00	7300,00	32100,00	12200,00	18500,00	15355,59	5454,44	29750949,00
La_ANT	29,49	29,00	22,00	12,00	56,00	22,00	37,00	28,01	9,41	88,60
Li_ANT	41,15	40,00	múltipla	16,00	78,00	33,00	48,00	39,08	13,13	172,33
Mg_ANT	4989,73	4800,00	4700,00	1500,00	9700,00	3700,00	6500,00	4647,75	1816,99	3301470,00
Mo_ANT	1,51	1,00	1,00	1,00	12,00	1,00	1,00	1,19	1,79	3,22
Na_ANT	13464,30	14700,00	múltipla	1600,00	24600,00	7700,00	18200,00	11105,65	6532,25	42670242,00
Nb_ANT	6,09	6,00	6,00	3,00	9,00	5,00	7,00	5,98	1,13	1,29
Ni_ANT	30,29	28,00	30,00	10,00	100,00	22,00	33,00	27,78	13,99	195,66
P_ANT	346,49	300,00	300,00	100,00	800,00	200,00	400,00	318,74	140,65	19783,78
Rb_ANT	99,12	89,00	64,00	39,00	254,00	65,00	118,00	90,79	43,76	1915,00
Sb_ANT	2,78	2,50	2,50	2,50	9,00	2,50	2,50	2,66	1,16	1,34
Sc_ANT	8,45	8,00	8,00	4,00	14,00	7,00	10,00	8,18	2,14	4,60
Sr_ANT	123,57	120,00	múltipla	38,00	212,00	100,00	148,00	118,40	35,17	1237,26
Ta_ANT	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50		
Th_ANT	9,82	9,00	9,00	3,00	23,00	8,00	11,00	9,33	3,27	10,72
Ti_ANT	3564,86	3500,00	3300,00	1700,00	5700,00	3100,00	4000,00	3502,51	664,40	441421,86
U_ANT	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00		
V_ANT	96,54	93,00	76,00	48,00	207,00	76,00	113,00	92,62	28,28	799,70
W_ANT	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00		
Y_ANT	10,08	10,00	8,00	5,00	19,00	8,00	12,00	9,67	2,94	8,65
Zr_ANT	81,96	81,00	78,00	51,00	116,00	76,00	87,00	81,45	9,18	84,28

Elem-Elementos químicos; Min-mínimo; Máx-máximo; perc.25-percentil 25; perc.75- percentil 75; M. geom. –média geométrica; Desv. Pad- desvio padrão;

ESTATÍSTICAS DAS AMOSTRAS DA 2ª CAMPANHA (mg kg⁻¹)

Elem	Média	Mediana	Moda	Min	Máx	perc.25	perc.75	M. geom.	Desv. Pad.	Variância
Ag	0,32	0,25	0,25	0,25	6,00	0,25	0,25	0,27	0,51	0,26
Au	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00		
Ba	388,60	367,00	391,00	110,00	825,00	305,00	467,00	372,25	115,62	13367,54
Be	0,76	0,50	,50	0,50	3,00	0,50	0,50	0,64	0,56	0,32
Bi	2,56	2,50	2,50	2,50	10,00	2,50	2,50	2,53	0,61	0,37
Ca	2491,35	1900,00	1500,00	400,00	21000,00	1500,00	3000,00	2145,08	1969,23	3877859,67
Cd	0,26	0,20	0,20	0,20	3,10	0,20	0,20	0,22	0,31	0,09
Ce	53,95	49,00	47,00	11,00	136,00	40,00	66,00	50,32	19,94	397,51
Co	12,95	12,00	9,00	3,00	40,00	9,00	15,00	11,94	5,78	33,35
Cr	51,72	52,00	59,00	13,00	109,00	44,00	59,00	50,13	12,32	151,72
Hf	2,37	2,00	2,00	1,00	4,00	2,00	3,00	2,31	0,54	0,29
K	14944,86	14200,00	15700,00	6400,00	28700,00	11500,00	17500,00	14294,19	4504,31	20288791,00
La	25,77	24,00	20,00	7,00	67,00	19,00	32,00	23,96	9,75	95,08
Li	34,09	33,00	28,00	10,00	73,00	26,00	41,00	32,40	10,90	118,79
Mg	4748,65	4600,00	múltipla	1200,00	8900,00	3500,00	5800,00	4420,56	1698,47	2884794,40
Mo	1,96	1,00	1,00	1,00	73,00	1,00	1,00	1,25	5,57	31,07
Na	15190,27	16700,00	múltipla	1900,00	30200,00	8900,00	20400,00	12835,55	7118,47	50672622,00
Nb	5,70	6,00	5,00	1,00	10,00	5,00	6,00	5,58	1,13	1,28
Ni	29,04	27,00	múltipla	6,00	83,00	22,00	34,00	26,46	12,95	167,79
P	603,51	570,00	múltipla	220,00	1860,00	430,00	750,00	561,82	238,09	56687,05
Rb	61,44	54,00	múltipla	20,00	178,00	39,00	80,00	55,28	29,38	863,15
Sb	4,39	2,50	2,50	2,50	127,00	2,50	2,50	3,01	10,99	120,85
Sc	10,20	10,00	10,00	5,00	18,00	8,00	12,00	9,78	2,92	8,55
Sr	128,54	128,00	125,00	48,00	214,00	110,00	147,00	124,75	30,34	920,50
Ta	0,55	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50	0,50	0,53	0,14	0,02
Th	8,64	8,00	7,00	2,00	16,00	7,00	10,00	8,25	2,57	6,61
Ti	3201,08	3200,00	3100,00	1400,00	4800,00	2800,00	3600,00	3137,91	621,88	386737,96
U	5,03	5,00	5,00	5,00	11,00	5,00	5,00	5,02	0,44	0,20
V	84,31	81,00	69,00	27,00	242,00	68,00	100,00	81,15	24,44	597,10
W	2,32	2,00	2,00	2,00	7,00	2,00	2,00	2,22	0,84	0,71
Y	9,30	9,00	8,00	5,00	21,00	7,00	11,00	8,77	3,36	11,29
Zr	76,48	77,00	78,00	47,00	127,00	71,00	81,00	75,87	9,78	95,65

Elem-Elementos químicos; Min-mínimo; Máx-máximo; perc.25- percentil 25; perc.75- percentil 75; M. geom-
média geométrica; Desv. Pad- desvio padrão

ESTATÍSTICAS DAS AMOSTRAS DA 2ª CAMPANHA DE TODA A ÁREA DE ESTUDO (mg kg⁻¹)

Elem.	Média	Mediana	Moda	Min.	Máx.	perc.25	perc.75	M.geom.	Desv.Pad.	Variância
Ag	0,31	0,25	0,25	0,25	6,00	0,25	0,25	0,27	0,47	0,22
Al	64433,49	63600,00	59900,00	38800,00	90500,00	58000,00	70200,00	63739,70	9483,67	89939933,00
As	19,08	13,00	8,00	2,50	297,00	9,00	18,00	14,22	27,07	732,98
Au	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00		
Ba	386,88	365,00	múltipla	110,00	825,00	311,00	459,00	371,91	110,59	12230,80
Be	0,72	0,50	0,50	0,50	3,00	0,50	0,50	0,62	0,53	0,28
Bi	2,55	2,50	2,50	2,50	10,00	2,50	2,50	2,53	0,56	0,31
Ca	2431,65	1900,00	1500,00	400,00	21000,00	1500,00	2900,00	2117,11	1846,35	3408993,60
Cd	0,26	0,20	0,20	0,20	3,10	0,20	0,20	0,22	0,28	0,08
Ce	52,74	48,00	múltipla	11,00	136,00	39,00	65,00	49,40	19,11	365,33
Co	12,77	12,00	9,00	3,00	40,00	9,00	14,00	11,86	5,46	29,77
Cr	52,37	52,00	múltipla	13,00	109,00	44,00	59,00	50,82	12,36	152,80
Cu	149,86	40,00	múltipla	11,00	6138,00	25,00	91,00	52,15	547,74	300017,71
Fe	28960,09	28500,00	múltipla	11800,00	75700,00	23600,00	33600,00	27896,81	7975,98	63616326,00
Hf	2,39	2,00	2,00	1,00	4,00	2,00	3,00	2,33	0,54	0,29
K	14800,92	14050,00	15700,00	6400,00	28700,00	11500,00	17300,00	14187,64	4369,79	19095022,00
La	25,23	23,00	20,00	7,00	67,00	19,00	31,00	23,56	9,34	87,28
Li	34,04	33,00	múltipla	10,00	73,00	27,00	40,00	32,47	10,52	110,71
Mg	4886,70	4800,00	5200,00	1200,00	9500,00	3700,00	5900,00	4569,18	1689,92	2855813,00
Mn	924,02	702,50	múltipla	91,00	4225,00	490,00	1058,00	752,94	702,46	493445,66
Mo	1,81	1,00	1,00	1,00	73,00	1,00	1,00	1,21	5,14	26,47
Na	15681,19	17200,00	16400,00	1900,00	30200,00	9700,00	20600,00	13469,08	6941,38	48182732,00
Nb	5,76	6,00	5,00	1,00	10,00	5,00	6,00	5,64	1,11	1,25
Ni	28,63	27,00	29,00	6,00	83,00	21,00	33,00	26,24	12,41	153,93
P	589,04	550,00	490,00	220,00	1860,00	430,00	730,00	550,25	228,61	52262,20
Pb	25,86	20,00	20,00	10,00	183,00	16,00	24,00	22,13	21,82	476,12
Rb	60,07	52,00	múltipla	20,00	178,00	40,00	76,00	54,45	27,99	783,50
Sb	4,23	2,50	2,50	2,50	127,00	2,50	2,50	2,97	10,25	105,01
Sc	10,19	10,00	múltipla	5,00	18,00	8,00	12,00	9,80	2,83	8,01
Sn	5,23	3,00	2,00	1,00	178,00	2,00	4,00	3,07	14,79	218,68
Sr	131,98	131,00	múltipla	48,00	233,00	113,00	150,00	128,09	31,20	973,64
Ta	0,55	0,50	0,50	0,50	1,00	0,50	0,50	0,54	0,15	0,02
Th	8,50	8,00	7,00	2,00	16,00	7,00	10,00	8,13	2,49	6,21
Ti	3272,48	3300,00	3500,00	1400,00	5100,00	2900,00	3700,00	3208,38	632,58	400160,66
U	5,03	5,00	5,00	5,00	11,00	5,00	5,00	5,02	0,41	0,17
V	84,31	81,00	69,00	27,00	242,00	69,00	99,00	81,34	23,62	558,06
W	2,43	2,00	2,00	2,00	7,00	2,00	2,00	2,29	0,98	0,96
Y	9,12	8,00	8,00	4,00	21,00	7,00	11,00	8,67	3,19	10,20
Zn	63,29	51,00	51,00	19,00	607,00	38,00	65,00	52,87	65,19	4250,19
Zr	77,04	77,00	múltipla	47,00	127,00	71,00	83,00	76,43	9,82	96,49
pH_H2O	6,14	5,91	múltipla	3,45	60,80	5,61	6,16	5,93	3,75	14,03

Elem-Elementos químicos; Min-mínimo; Máx-máximo; perc.25-percentil 25; perc.75- percentil 75; M. geom. –média geométrica; Desv. Pad- desvio padrão;

ESTATÍSTICAS DAS AMOSTRAS DAS RAÍZES DAS ESTEVAS (mg kg⁻¹)

Elem.	Média	Mediana	Moda	Min.	Máx.	perc.25	perc.75	M.geom.	Desv. pad	Variância
Ag_TOT	0,01	0,00	-	0,00	0,04	0,00	0,02	0,01	0,01	0,00
Au_TOT	0,09	0,08	-	0,04	0,18	0,07	0,11	0,01	0,03	0,00
Ba_TOT	16,36	17,47	-	6,59	27,76	11,47	19,81	15,31	5,75	33,06
Be_TOT	0,03	0,02	0,03	0,01	0,06	0,02	0,05	0,03	0,02	0,00
Bi_TOT	0,02	0,02	0,03	0,01	0,05	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00
Ca_TOT	6405,63	6354,60	-	2487,76	12500,00	3407,80	8534,90	5740,55	3014,14	9085061,50
Ce_TOT	1,45	1,03	-	0,01	4,47	0,42	2,24	0,75	1,27	1,60
Co_TOT	0,51	0,35	-	0,13	1,40	0,20	0,80	0,40	0,37	0,13
Cr_TOT	4,24	1,05	-	0,13	55,02	0,86	1,69	1,29	12,35	152,58
Hf_TOT	0,03	0,02	0,03	0,01	0,06	0,02	0,03	0,02	0,01	0,00
K_TOT	2125,62	1912,58	-	736,67	4738,46	1408,80	3042,70	1879,54	1062,71	1129352,30
La_TOT	0,86	0,62	0,68	0,02	3,00	0,34	1,34	0,56	0,76	0,58
Li_TOT	0,74	0,77	-	0,01	1,73	0,24	1,27	0,42	0,54	0,30
Mg_TOT	800,86	788,62	-	485,93	1211,54	635,14	906,67	774,23	215,03	46236,47
Mo_TOT	0,083	0,05	-	0,02	0,39	0,04	0,08	0,06	0,09	0,01
Na_TOT	372,23	334,97	-	154,90	998,78	237,84	469,33	336,98	191,88	36818,15
Nb_TOT	0,17	0,15	-	0,08	0,33	0,13	0,21	0,16	0,06	0,00
Ni_TOT	3,34	2,23	-	0,88	19,52	1,51	3,39	2,42	4,12	17,00
P_TOT	467,69	453,38	-	277,76	751,69	369,16	574,23	449,36	135,48	18353,93
Rb_TOT	1,92	1,38	-	0,45	5,55	0,80	2,81	1,49	1,48	2,19
Sb_TOT	0,15	0,05	-	0,01	1,13	0,02	0,17	0,06	0,26	0,07
Sc_TOT	0,18	0,17	-	0,04	0,30	0,12	0,27	0,16	0,08	0,01
Sr_TOT	32,65	33,14	-	8,37	58,73	25,39	38,91	30,28	11,69	136,65
Ta_TOT	0,01	0,01	-	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,00	1,726E-05
Th_TOT	0,13	0,10	-	0,02	0,45	0,06	0,17	0,10	0,11	0,01
Ti_TOT	40,91	36,12	-	11,54	87,96	25,66	58,19	35,82	20,54	421,81
U_TOT	0,05	0,03	-	0,01	0,18	0,02	0,07	0,04	0,05	0,00
V_TOT	1,45	1,43	-	0,15	3,63	0,71	1,88	1,20	0,80	0,64
W_TOT	0,04	0,04	-	0,02	0,09	0,03	0,05	0,04	0,02	0,00
Y_TOT	0,40	0,27	-	0,04	1,33	0,16	0,55	0,28	0,34	0,11
Zr_TOT	0,81	0,68	-	0,08	2,84	0,16	1,29	0,46	0,79	0,63

Elem-Elementos químicos; Min-mínimo; Máx-máximo; perc.25-percentil 25; perc.75- percentil 75; M. geom. –média geométrica; Desv. Pad.- desvio padrão;

ESTATÍSTICAS DAS AMOSTRAS DAS FOLHAS DAS ESTEVAS (mg kg⁻¹)

Elem.	Média	Mediana	Moda	Min.	Máx.	perc. 25	perc. 75	M.geom.	Desv.pad.	Variância
Ag_TOT	0,11	0,02	-	0,01	0,56	0,01	0,15	0,03	0,17	0,03
Au_TOT	0,14	0,13	-	0,06	0,22	0,12	0,17	0,13	0,04	0,00
Ba_TOT	21,30	20,05	-	11,16	43,16	16,80	25,80	20,28	7,19	51,71
Be_TOT	0,06	0,05	-	0,02	0,21	0,03	0,07	0,05	0,04	0,00
Bi_TOT	0,19	0,06	-	0,03	0,90	0,03	0,20	0,09	0,27	0,07
Ca_TOT	8055,45	8029,84	-	4652,41	11884,96	6192,81	10090,30	7734,12	2304,51	5310781,00
Ce_TOT	1,77	1,37	-	0,39	5,23	0,94	2,20	1,41	1,32	1,73
Co_TOT	2,79	2,07	-	0,84	11,90	1,34	3,45	2,20	2,47	6,12
Cr_TOT	2,44	1,76	-	0,70	10,11	1,43	3,01	2,00	2,06	4,26
Hf_TOT	0,05	0,03	-	0,02	0,21	0,03	0,04	0,04	0,04	0,00
K_TOT	1915,48	1542,71	-	730,68	4159,91	1282,74	2161,13	1705,69	1051,21	1105041,90
La_TOT	1,01	0,79	-	0,23	3,01	0,50	1,23	0,81	0,76	0,58
Li_TOT	1,31	0,10	-	0,45	3,63	0,76	1,66	1,11	0,89	0,80
Mg_TOT	2468,43	2460,00	-	1244,74	3271,90	2013,22	2944,39	2404,35	549,62	302079,34
Mo_TOT	0,15	0,11	-	0,04	0,50	0,06	0,20	0,11	0,12	0,01
Na_TOT	630,83	594,79	-	192,69	1021,28	495,97	766,00	589,06	217,30	47219,54
Nb_TOT	0,24	0,20	-	0,10	0,52	0,20	0,28	0,22	0,09	0,01
Ni_TOT	6,59	5,19	-	1,68	20,19	3,45	9,82	5,43	4,60	21,19
P_TOT	1522,91	1587,17	-	488,84	2010,35	1294,45	1807,71	1460,49	381,56	145586,06
Rb_TOT	1,47	0,76	-	0,03	8,51	0,53	1,40	0,76	2,04	4,16
Sb_TOT	1,45	0,16	-	0,03	8,53	0,05	1,77	0,25	2,61	6,80
Sc_TOT	0,30	0,26	-	0,10	0,73	0,19	0,35	0,27	0,17	0,03
Sr_TOT	18,98	18,47	-	8,07	37,90	14,67	21,90	17,83	6,88	47,40
Ta_TOT	0,03	0,02	-	0,01	0,09	0,02	0,04	0,03	0,02	0,00
Th_TOT	0,23	0,20	-	0,06	0,73	0,10	0,29	0,18	0,17	0,03
Ti_TOT	56,95	55,08	-	19,63	116,96	37,10	69,72	50,35	28,43	808,34
U_TOT	0,09	0,04	-	0,02	0,34	0,03	0,12	0,06	0,10	0,01
V_TOT	2,36	1,81	-	0,74	4,99	1,42	3,17	2,04	1,29	1,67
W_TOT	0,09	0,07	-	0,03	0,22	0,06	0,09	0,08	0,05	0,00
Y_TOT	0,43	0,29	-	0,10	1,39	0,22	0,47	0,34	0,33	0,11
Zr_TOT	0,95	0,31	-	0,09	5,64	0,15	0,59	0,43	1,48	2,18

Elem-Elementos químicos; Min-mínimo; Máx-máximo; perc.25-percentil 25; perc.75- percentil 75; M. geom. –média geométrica; Desv. Pad- desvio padrão;

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DE TODOS OS SOLOS DA 1ª CAMPANHA PARA $p < 0.05$

	MO	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	V	CA	P	LA	CR
MO	1.00	0.52	0.41	0.20	-0.04	0.55	0.39	0.37	0.36	0.50	0.22	-0.25	0.29	0.22	0.49	-0.22	0.39	0.34	0.31
CU	0.52	1.00	0.39	0.47	0.28	0.81	0.55	0.62	0.65	0.74	0.39	-0.41	0.11	0.27	0.63	-0.27	0.65	0.60	0.44
PB	0.41	0.39	1.00	0.49	0.47	0.24	0.21	0.13	0.30	0.41	0.25	-0.10	0.28	0.44	0.26	-0.02	0.33	0.29	0.18
ZN	0.20	0.47	0.49	1.00	0.41	0.47	0.28	0.29	0.59	0.28	0.14	0.06	0.24	0.16	0.46	0.26	0.39	0.24	0.42
AG	-0.04	0.28	0.47	0.41	1.00	-0.15	-0.32	-0.24	0.17	0.26	0.19	0.03	-0.08	0.43	0.02	-0.11	0.14	0.11	0.04
NI	0.55	0.81	0.24	0.47	-0.15	1.00	0.81	0.76	0.70	0.59	0.29	-0.40	0.25	0.01	0.76	-0.11	0.62	0.55	0.57
CO	0.39	0.55	0.21	0.28	-0.32	0.81	1.00	0.82	0.45	0.43	0.09	-0.33	0.21	-0.13	0.49	-0.07	0.56	0.36	0.34
MN	0.37	0.62	0.13	0.29	-0.24	0.76	0.82	1.00	0.32	0.40	0.16	-0.34	0.13	-0.08	0.31	-0.12	0.61	0.46	0.12
FE	0.36	0.65	0.30	0.59	0.17	0.70	0.45	0.32	1.00	0.65	0.32	-0.17	0.18	0.20	0.86	0.00	0.59	0.36	0.81
AS	0.50	0.74	0.41	0.28	0.26	0.59	0.43	0.40	0.65	1.00	0.35	-0.35	0.17	0.44	0.65	-0.21	0.71	0.47	0.54
TH	0.22	0.39	0.25	0.14	0.19	0.29	0.09	0.16	0.32	0.35	1.00	-0.21	0.00	0.30	0.32	-0.22	0.30	0.66	0.23
SR	-0.25	-0.41	-0.10	0.06	0.03	-0.40	-0.33	-0.34	-0.17	-0.35	-0.21	1.00	0.09	-0.09	-0.24	0.43	-0.29	-0.38	-0.13
CD	0.29	0.11	0.28	0.24	-0.08	0.25	0.21	0.13	0.18	0.17	0.00	0.09	1.00	0.00	0.24	0.21	0.24	0.20	0.24
SB	0.22	0.27	0.44	0.16	0.43	0.01	-0.13	-0.08	0.20	0.44	0.30	-0.09	0.00	1.00	0.14	0.00	0.18	0.19	0.10
V	0.49	0.63	0.26	0.46	0.02	0.76	0.49	0.31	0.86	0.65	0.32	-0.24	0.24	0.14	1.00	-0.07	0.56	0.39	0.91
CA	-0.22	-0.27	-0.02	0.26	-0.11	-0.11	-0.07	-0.12	0.00	-0.21	-0.22	0.43	0.21	0.00	-0.07	1.00	-0.12	-0.25	0.07
P	0.39	0.65	0.33	0.39	0.14	0.62	0.56	0.61	0.59	0.71	0.30	-0.29	0.24	0.18	0.56	-0.12	1.00	0.52	0.49
LA	0.34	0.60	0.29	0.24	0.11	0.55	0.36	0.46	0.36	0.47	0.66	-0.38	0.20	0.19	0.39	-0.25	0.52	1.00	0.30
CR	0.31	0.44	0.18	0.42	0.04	0.57	0.34	0.12	0.81	0.54	0.23	-0.13	0.24	0.10	0.91	0.07	0.49	0.30	1.00
MG	-0.17	0.00	-0.09	0.49	-0.25	0.28	0.18	0.08	0.45	-0.08	-0.13	0.28	0.19	-0.20	0.38	0.49	0.06	-0.05	0.44
BA	0.47	0.62	0.31	0.38	-0.03	0.70	0.46	0.42	0.65	0.61	0.45	-0.24	0.08	0.14	0.78	-0.15	0.47	0.47	0.62
TI	-0.33	-0.53	-0.29	-0.07	-0.18	-0.41	-0.38	-0.34	-0.39	-0.58	-0.30	0.59	0.06	-0.28	-0.31	0.46	-0.45	-0.32	-0.18
AL	0.24	0.49	0.23	0.43	0.17	0.50	0.19	0.10	0.82	0.54	0.47	0.00	0.11	0.24	0.83	-0.02	0.43	0.39	0.80
NA	-0.49	-0.71	-0.31	-0.21	-0.14	-0.65	-0.40	-0.43	-0.47	-0.61	-0.59	0.69	-0.06	-0.25	-0.56	0.49	-0.48	-0.68	-0.39
K	0.44	0.68	0.29	0.35	0.09	0.70	0.40	0.37	0.75	0.70	0.57	-0.42	0.08	0.29	0.84	-0.27	0.59	0.63	0.73
ZR	0.03	0.18	0.16	0.34	0.05	0.24	0.07	-0.02	0.43	0.26	0.29	0.11	0.17	0.04	0.47	0.08	0.20	0.25	0.43
SN	0.34	0.58	0.28	0.30	0.32	0.43	0.15	0.25	0.48	0.61	0.57	-0.31	-0.09	0.32	0.47	-0.35	0.44	0.52	0.37
Y	0.37	0.46	0.38	0.39	0.03	0.52	0.28	0.35	0.34	0.29	0.57	-0.18	0.29	0.18	0.35	0.00	0.24	0.64	0.20
NB	0.10	0.07	0.12	-0.05	0.11	-0.05	-0.18	0.01	-0.26	-0.09	0.30	0.02	-0.07	0.09	-0.14	-0.27	-0.10	0.22	-0.28
BE	0.32	0.59	0.32	0.41	0.14	0.61	0.34	0.34	0.65	0.60	0.48	-0.30	0.11	0.24	0.72	-0.22	0.50	0.47	0.59
SC	0.38	0.63	0.28	0.50	0.09	0.72	0.42	0.26	0.84	0.61	0.41	-0.22	0.24	0.19	0.93	-0.05	0.50	0.48	0.85
CE	0.34	0.68	0.30	0.22	0.15	0.59	0.41	0.50	0.39	0.54	0.65	-0.47	0.01	0.21	0.42	-0.38	0.56	0.93	0.28
HF	-0.16	0.10	-0.02	0.11	0.20	-0.01	-0.17	-0.18	0.25	0.22	0.35	-0.06	-0.27	0.16	0.23	-0.21	0.08	0.15	0.19
LI	0.13	0.58	0.29	0.46	0.19	0.61	0.43	0.38	0.72	0.57	0.45	-0.27	0.05	0.25	0.67	-0.13	0.59	0.54	0.60
RB	0.48	0.67	0.39	0.33	0.11	0.68	0.41	0.35	0.67	0.68	0.65	-0.45	0.16	0.29	0.78	-0.35	0.56	0.70	0.64

	MG	BA	TI	AL	NA	K	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB
MO	-0.17	0.47	-0.33	0.24	-0.49	0.44	0.03	0.34	0.37	0.10	0.32	0.38	0.34	-0.16	0.13	0.48
CU	0.00	0.62	-0.53	0.49	-0.71	0.68	0.18	0.58	0.46	0.07	0.59	0.63	0.68	0.10	0.58	0.67
PB	-0.09	0.31	-0.29	0.23	-0.31	0.29	0.16	0.28	0.38	0.12	0.32	0.28	0.30	-0.02	0.29	0.39
ZN	0.49	0.38	-0.07	0.43	-0.21	0.35	0.34	0.30	0.39	-0.05	0.41	0.50	0.22	0.11	0.46	0.33
AG	-0.25	-0.03	-0.18	0.17	-0.14	0.09	0.05	0.32	0.03	0.11	0.14	0.09	0.15	0.20	0.19	0.11
NI	0.28	0.70	-0.41	0.50	-0.65	0.70	0.24	0.43	0.52	-0.05	0.61	0.72	0.59	-0.01	0.61	0.68
CO	0.18	0.46	-0.38	0.19	-0.40	0.40	0.07	0.15	0.28	-0.18	0.34	0.42	0.41	-0.17	0.43	0.41
MN	0.08	0.42	-0.34	0.10	-0.43	0.37	-0.02	0.25	0.35	0.01	0.34	0.26	0.50	-0.18	0.38	0.35
FE	0.45	0.65	-0.39	0.82	-0.47	0.75	0.43	0.48	0.34	-0.26	0.65	0.84	0.39	0.25	0.72	0.67
AS	-0.08	0.61	-0.58	0.54	-0.61	0.70	0.26	0.61	0.29	-0.09	0.60	0.61	0.54	0.22	0.57	0.68
TH	-0.13	0.45	-0.30	0.47	-0.59	0.57	0.29	0.57	0.57	0.30	0.48	0.41	0.65	0.35	0.45	0.65
SR	0.28	-0.24	0.59	0.00	0.69	-0.42	0.11	-0.31	-0.18	0.02	-0.30	-0.22	-0.47	-0.06	-0.27	-0.45
CD	0.19	0.08	0.06	0.11	-0.06	0.08	0.17	-0.09	0.29	-0.07	0.11	0.24	0.01	-0.27	0.05	0.16
SB	-0.20	0.14	-0.28	0.24	-0.25	0.29	0.04	0.32	0.18	0.09	0.24	0.19	0.21	0.16	0.25	0.29
V	0.38	0.78	-0.31	0.83	-0.56	0.84	0.47	0.47	0.35	-0.14	0.72	0.93	0.42	0.23	0.67	0.78
CA	0.49	-0.15	0.46	-0.02	0.49	-0.27	0.08	-0.35	0.00	-0.27	-0.22	-0.05	-0.38	-0.21	-0.13	-0.35

ANEXO 9.

	MG	BA	TI	AL	NA	K	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB
P	0.06	0.47	-0.45	0.43	-0.48	0.59	0.20	0.44	0.24	-0.10	0.50	0.50	0.56	0.08	0.59	0.56
LA	-0.05	0.47	-0.32	0.39	-0.68	0.63	0.25	0.52	0.64	0.22	0.47	0.48	0.93	0.15	0.54	0.70
CR	0.44	0.62	-0.18	0.80	-0.39	0.73	0.43	0.37	0.20	-0.28	0.59	0.85	0.28	0.19	0.60	0.64
MG	1.00	0.28	0.31	0.41	0.22	0.15	0.39	-0.09	0.11	-0.26	0.19	0.40	-0.11	0.07	0.32	0.02
BA	0.28	1.00	-0.29	0.68	-0.63	0.82	0.48	0.58	0.53	0.12	0.73	0.79	0.53	0.30	0.56	0.78
TI	0.31	-0.29	1.00	-0.23	0.57	-0.46	0.10	-0.49	-0.18	0.25	-0.39	-0.27	-0.44	-0.18	-0.44	-0.51
AL	0.41	0.68	-0.23	1.00	-0.40	0.82	0.54	0.53	0.37	-0.12	0.69	0.86	0.40	0.43	0.70	0.72
NA	0.22	-0.63	0.57	-0.40	1.00	-0.78	-0.20	-0.65	-0.59	-0.28	-0.64	-0.61	-0.74	-0.24	-0.53	-0.86
K	0.15	0.82	-0.46	0.82	-0.78	1.00	0.45	0.71	0.50	0.07	0.81	0.86	0.68	0.38	0.76	0.94
ZR	0.39	0.48	0.10	0.54	-0.20	0.45	1.00	0.31	0.45	0.19	0.48	0.58	0.21	0.70	0.39	0.42
SN	-0.09	0.58	-0.49	0.53	-0.65	0.71	0.31	1.00	0.43	0.24	0.62	0.52	0.60	0.44	0.55	0.71
Y	0.11	0.53	-0.18	0.37	-0.59	0.50	0.45	0.43	1.00	0.39	0.49	0.50	0.57	0.21	0.36	0.64
NB	-0.26	0.12	0.25	-0.12	-0.28	0.07	0.19	0.24	0.39	1.00	0.15	-0.06	0.25	0.16	-0.11	0.20
BE	0.19	0.73	-0.39	0.69	-0.64	0.81	0.48	0.62	0.49	0.15	1.00	0.75	0.52	0.45	0.70	0.79
SC	0.40	0.79	-0.27	0.86	-0.61	0.86	0.58	0.52	0.50	-0.06	0.75	1.00	0.49	0.34	0.70	0.82
CE	-0.11	0.53	-0.44	0.40	-0.74	0.68	0.21	0.60	0.57	0.25	0.52	0.49	1.00	0.22	0.59	0.74
HF	0.07	0.30	-0.18	0.43	-0.24	0.38	0.70	0.44	0.21	0.16	0.45	0.34	0.22	1.00	0.35	0.34
LI	0.32	0.56	-0.44	0.70	-0.53	0.76	0.39	0.55	0.36	-0.11	0.70	0.70	0.59	0.35	1.00	0.69
RB	0.02	0.78	-0.51	0.72	-0.86	0.94	0.42	0.71	0.64	0.20	0.79	0.82	0.74	0.34	0.69	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DA 1ª CAMPANHA DO CVS PARA $p < 0.05$

	MO	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	V	CA	P	LA
MO	1.00	0.37	0.33	0.22	-0.24	0.64	0.48	0.40	0.50	0.44	-0.07	0.01	0.44	0.10	0.66	0.03	0.39	0.11
CU	0.37	1.00	0.60	0.66	0.42	0.48	0.29	0.21	0.58	0.42	-0.11	0.37	0.13	0.16	0.44	0.10	0.25	0.07
PB	0.33	0.60	1.00	0.76	0.71	0.01	-0.07	-0.10	0.39	0.63	0.15	0.26	0.17	0.63	0.20	0.10	0.43	0.07
ZN	0.22	0.66	0.76	1.00	0.65	0.19	0.06	0.04	0.55	0.33	-0.03	0.30	0.06	0.34	0.25	0.46	0.32	-0.01
AG	-0.24	0.42	0.71	0.65	1.00	-0.46	-0.56	-0.57	0.33	0.40	0.27	0.35	-0.19	0.53	-0.05	-0.01	0.29	0.04
NI	0.64	0.48	0.01	0.19	-0.46	1.00	0.87	0.77	0.36	0.02	-0.29	-0.05	0.33	-0.36	0.64	0.23	0.22	0.09
CO	0.48	0.29	-0.07	0.06	-0.56	0.87	1.00	0.90	0.04	-0.12	-0.36	-0.14	0.21	-0.41	0.34	0.27	0.11	-0.08
MN	0.40	0.21	-0.10	0.04	-0.57	0.77	0.90	1.00	-0.07	-0.25	-0.37	-0.30	0.22	-0.34	0.09	0.29	0.04	-0.16
FE	0.50	0.58	0.39	0.55	0.33	0.36	0.04	-0.07	1.00	0.53	0.23	0.47	0.08	0.21	0.72	0.01	0.36	0.24
AS	0.44	0.42	0.63	0.33	0.40	0.02	-0.12	-0.25	0.53	1.00	0.44	0.48	0.03	0.60	0.39	-0.19	0.35	0.18
TH	-0.07	-0.11	0.15	-0.03	0.27	-0.29	-0.36	-0.37	0.23	0.44	1.00	-0.07	-0.49	0.42	0.07	-0.33	0.12	0.51
SR	0.01	0.37	0.26	0.30	0.35	-0.05	-0.14	-0.30	0.47	0.48	-0.07	1.00	0.07	0.06	0.22	-0.07	0.07	-0.23
CD	0.44	0.13	0.17	0.06	-0.19	0.33	0.21	0.22	0.08	0.03	-0.49	0.07	1.00	-0.12	0.20	0.10	0.35	0.03
SB	0.10	0.16	0.63	0.34	0.53	-0.36	-0.41	-0.34	0.21	0.60	0.42	0.06	-0.12	1.00	-0.10	0.08	0.02	0.06
V	0.66	0.44	0.20	0.25	-0.05	0.64	0.34	0.09	0.72	0.39	0.07	0.22	0.20	-0.10	1.00	-0.11	0.44	0.23
CA	0.03	0.10	0.10	0.46	-0.01	0.23	0.27	0.29	0.01	-0.19	-0.33	-0.07	0.10	0.08	-0.11	1.00	-0.29	-0.18
P	0.39	0.25	0.43	0.32	0.29	0.22	0.11	0.04	0.36	0.35	0.12	0.07	0.35	0.02	0.44	-0.29	1.00	0.16
LA	0.11	0.07	0.07	-0.01	0.04	0.09	-0.08	-0.16	0.24	0.18	0.51	-0.23	0.03	0.06	0.23	-0.18	0.16	1.00
CR	0.47	0.27	0.11	0.22	0.05	0.40	0.12	-0.20	0.64	0.32	0.07	0.29	0.15	-0.10	0.91	-0.04	0.37	0.21
MG	0.28	0.20	-0.19	0.23	-0.36	0.51	0.36	0.33	0.26	-0.15	-0.45	0.19	0.22	-0.33	0.34	0.46	-0.25	-0.12
BA	0.76	0.37	0.26	0.17	-0.17	0.61	0.42	0.31	0.61	0.52	0.23	0.18	0.10	0.02	0.78	-0.17	0.30	0.21
TI	-0.25	-0.21	-0.42	-0.13	-0.18	0.02	0.07	-0.01	-0.38	-0.50	-0.48	-0.14	0.07	-0.54	-0.11	0.39	-0.24	-0.19
AL	0.25	0.34	0.30	0.32	0.38	0.05	-0.28	-0.39	0.85	0.60	0.53	0.51	-0.12	0.30	0.60	-0.21	0.24	0.34
NA	-0.38	-0.06	-0.30	0.05	-0.07	-0.10	0.00	0.04	-0.24	-0.44	-0.68	0.31	0.05	-0.28	-0.35	0.43	-0.37	-0.70
K	0.41	0.12	0.18	0.06	0.07	0.21	-0.08	-0.13	0.67	0.52	0.67	0.05	-0.12	0.29	0.63	-0.34	0.33	0.52
ZR	0.24	0.09	0.17	0.32	0.17	0.04	-0.13	-0.26	0.50	0.35	0.19	0.48	0.07	-0.05	0.51	-0.16	0.31	0.16
SN	0.15	0.17	0.57	0.32	0.52	-0.21	-0.36	-0.34	0.48	0.65	0.75	0.18	-0.23	0.56	0.24	-0.33	0.32	0.35
Y	0.54	0.23	0.39	0.33	-0.03	0.33	0.17	0.30	0.39	0.33	0.34	-0.15	0.09	0.27	0.26	0.12	0.07	0.49
NB	0.01	-0.09	0.29	-0.04	0.24	-0.24	-0.31	-0.23	-0.09	0.17	0.40	-0.26	-0.02	0.20	0.03	-0.45	0.13	0.21
BE	0.39	0.29	0.42	0.33	0.21	0.23	-0.03	-0.05	0.69	0.59	0.50	0.25	-0.05	0.34	0.62	-0.23	0.37	0.21
SC	0.64	0.53	0.41	0.39	0.17	0.51	0.17	-0.04	0.81	0.57	0.21	0.37	0.19	0.05	0.92	-0.17	0.50	0.36
CE	0.07	0.16	0.18	0.04	0.13	0.07	-0.02	-0.12	0.20	0.23	0.65	-0.29	-0.25	0.17	0.20	-0.26	0.17	0.89
HF	-0.20	-0.14	0.11	0.13	0.39	-0.45	-0.54	-0.56	0.33	0.41	0.72	0.32	-0.41	0.28	0.08	-0.28	0.10	0.28
LI	-0.06	0.25	0.29	0.33	0.38	-0.03	-0.15	-0.22	0.58	0.50	0.61	0.43	-0.24	0.26	0.24	-0.24	0.30	0.40
RB	0.45	0.07	0.26	0.00	0.05	0.16	-0.08	-0.14	0.53	0.51	0.67	-0.06	-0.02	0.30	0.59	-0.42	0.36	0.60

	MG	BA	TI	AL	NA	K	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB
MO	0.28	0.76	-0.25	0.25	-0.38	0.41	0.24	0.15	0.54	0.01	0.39	0.64	0.07	-0.20	-0.06	0.45
CU	0.20	0.37	-0.21	0.34	-0.06	0.12	0.09	0.17	0.23	-0.09	0.29	0.53	0.16	-0.14	0.25	0.07
PB	-0.19	0.26	-0.42	0.30	-0.30	0.18	0.17	0.57	0.39	0.29	0.42	0.41	0.18	0.11	0.29	0.26
ZN	0.23	0.17	-0.13	0.32	0.05	0.06	0.32	0.32	0.33	-0.04	0.33	0.39	0.04	0.13	0.33	0.00
AG	-0.36	-0.17	-0.18	0.38	-0.07	0.07	0.17	0.52	-0.03	0.24	0.21	0.17	0.13	0.39	0.38	0.05
NI	0.51	0.61	0.02	0.05	-0.10	0.21	0.04	-0.21	0.33	-0.24	0.23	0.51	0.07	-0.45	-0.03	0.16
CO	0.36	0.42	0.07	-0.28	0.00	-0.08	-0.13	-0.36	0.17	-0.31	-0.03	0.17	-0.02	-0.54	-0.15	-0.08
MN	0.33	0.31	-0.01	-0.39	0.04	-0.13	-0.26	-0.34	0.30	-0.23	-0.05	-0.04	-0.12	-0.56	-0.22	-0.14
FE	0.26	0.61	-0.38	0.85	-0.24	0.67	0.50	0.48	0.39	-0.09	0.69	0.81	0.20	0.33	0.58	0.53
AS	-0.15	0.52	-0.50	0.60	-0.44	0.52	0.35	0.65	0.33	0.17	0.59	0.57	0.23	0.41	0.50	0.51
TH	-0.45	0.23	-0.48	0.53	-0.68	0.67	0.19	0.75	0.34	0.40	0.50	0.21	0.65	0.72	0.61	0.67
SR	0.19	0.18	-0.14	0.51	0.31	0.05	0.48	0.18	-0.15	-0.26	0.25	0.37	-0.29	0.32	0.43	-0.06
CD	0.22	0.10	0.07	-0.12	0.05	-0.12	0.07	-0.23	0.09	-0.02	-0.05	0.19	-0.25	-0.41	-0.24	-0.02
SB	-0.33	0.02	-0.54	0.30	-0.28	0.29	-0.05	0.56	0.27	0.20	0.34	0.05	0.17	0.28	0.26	0.30
V	0.34	0.78	-0.11	0.60	-0.35	0.63	0.51	0.24	0.26	0.03	0.62	0.92	0.20	0.08	0.24	0.59
CA	0.46	-0.17	0.39	-0.21	0.43	-0.34	-0.16	-0.33	0.12	-0.45	-0.23	-0.17	-0.26	-0.28	-0.24	-0.42
P	-0.25	0.30	-0.24	0.24	-0.37	0.33	0.31	0.32	0.07	0.13	0.37	0.50	0.17	0.10	0.30	0.36
LA	-0.12	0.21	-0.19	0.34	-0.70	0.52	0.16	0.35	0.49	0.21	0.21	0.36	0.89	0.28	0.40	0.60
CR	0.34	0.55	0.06	0.60	-0.20	0.52	0.57	0.15	0.03	-0.08	0.47	0.82	0.15	0.18	0.24	0.47
MG	1.00	0.29	0.29	0.12	0.43	-0.07	0.27	-0.37	0.16	-0.43	0.05	0.21	-0.25	-0.20	-0.08	-0.17
BA	0.29	1.00	-0.38	0.53	-0.54	0.68	0.49	0.47	0.63	0.25	0.72	0.78	0.25	0.20	0.25	0.69
TI	0.29	-0.38	1.00	-0.48	0.48	-0.59	-0.08	-0.71	-0.41	-0.25	-0.65	-0.29	-0.34	-0.34	-0.57	-0.61
AL	0.12	0.53	-0.48	1.00	-0.34	0.81	0.52	0.67	0.32	0.06	0.79	0.74	0.33	0.61	0.75	0.69
NA	0.43	-0.54	0.48	-0.34	1.00	-0.71	-0.15	-0.67	-0.60	-0.62	-0.49	-0.46	-0.77	-0.34	-0.32	-0.84
K	-0.07	0.68	-0.59	0.81	-0.71	1.00	0.36	0.71	0.51	0.28	0.84	0.72	0.54	0.50	0.62	0.94
ZR	0.27	0.49	-0.08	0.52	-0.15	0.36	1.00	0.39	0.27	0.15	0.47	0.57	0.06	0.67	0.34	0.33
SN	-0.37	0.47	-0.71	0.67	-0.67	0.71	0.39	1.00	0.52	0.61	0.78	0.45	0.48	0.71	0.63	0.75
Y	0.16	0.63	-0.41	0.32	-0.60	0.51	0.27	0.52	1.00	0.36	0.49	0.41	0.47	0.21	0.21	0.59
NB	-0.43	0.25	-0.25	0.06	-0.62	0.28	0.15	0.61	0.36	1.00	0.33	0.11	0.30	0.32	-0.01	0.47
BE	0.05	0.72	-0.65	0.79	-0.49	0.84	0.47	0.78	0.49	0.33	1.00	0.71	0.26	0.52	0.63	0.80

ANEXO 10.

SC	0.21	0.78	-0.29	0.74	-0.46	0.72	0.57	0.45	0.41	0.11	0.71	1.00	0.32	0.24	0.43	0.69
CE	-0.25	0.25	-0.34	0.33	-0.77	0.54	0.06	0.48	0.47	0.30	0.26	0.32	1.00	0.30	0.46	0.61
HF	-0.20	0.20	-0.34	0.61	-0.34	0.50	0.67	0.71	0.21	0.32	0.52	0.24	0.30	1.00	0.59	0.45
LI	-0.08	0.25	-0.57	0.75	-0.32	0.62	0.34	0.63	0.21	-0.01	0.63	0.43	0.46	0.59	1.00	0.52
RB	-0.17	0.69	-0.61	0.69	-0.84	0.94	0.33	0.75	0.59	0.47	0.80	0.69	0.61	0.45	0.52	1.00

**MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DA 1ª
CAMPANHA DO FLYSCH PARA $p < 0.05$**

	MO	CU	PB	ZN	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	V	CA	P	LA	CR
MO_LOG	1.00	0.48	0.38	0.17	0.46	0.30	0.30	0.28	0.43	0.26	-0.22	0.27	0.17	0.41	-0.16	0.36	0.31	0.26
CU_LOG	0.48	1.00	0.23	0.43	0.90	0.69	0.73	0.66	0.75	0.47	-0.46	0.12	0.19	0.68	-0.19	0.68	0.61	0.49
PB_LOG	0.38	0.23	1.00	0.32	0.29	0.38	0.18	0.25	0.27	0.24	-0.11	0.34	0.23	0.26	0.07	0.29	0.29	0.20
ZN_LOG	0.17	0.43	0.32	1.00	0.60	0.43	0.41	0.63	0.26	0.20	0.02	0.32	-0.01	0.54	0.25	0.44	0.31	0.50
NI_LOG	0.46	0.90	0.29	0.60	1.00	0.80	0.74	0.78	0.71	0.43	-0.43	0.24	0.11	0.80	-0.11	0.68	0.60	0.63
CO_LOG	0.30	0.69	0.38	0.43	0.80	1.00	0.79	0.61	0.67	0.28	-0.39	0.23	0.04	0.57	-0.19	0.73	0.49	0.44
MN_LOG	0.30	0.73	0.18	0.41	0.74	0.79	1.00	0.40	0.54	0.31	-0.31	0.10	-0.03	0.36	-0.17	0.71	0.55	0.19
FE	0.28	0.66	0.25	0.63	0.78	0.61	0.40	1.00	0.66	0.31	-0.22	0.21	0.15	0.88	0.10	0.60	0.34	0.84
AS_LOG	0.43	0.75	0.27	0.26	0.71	0.67	0.54	0.66	1.00	0.25	-0.40	0.21	0.30	0.71	-0.03	0.74	0.42	0.60
TH_LOG	0.26	0.47	0.24	0.20	0.43	0.28	0.31	0.31	0.25	1.00	-0.17	0.13	0.17	0.36	-0.10	0.30	0.68	0.25
SR_LOG	-0.22	-0.46	-0.11	0.02	-0.43	-0.39	-0.31	-0.22	-0.40	-0.17	1.00	0.11	-0.02	-0.29	0.45	-0.27	-0.31	-0.18
CD_LOG	0.27	0.12	0.34	0.32	0.24	0.23	0.10	0.21	0.21	0.13	0.11	1.00	0.05	0.25	0.26	0.24	0.24	0.26
SB_LOG	0.17	0.19	0.23	-0.01	0.11	0.04	-0.03	0.15	0.30	0.17	-0.02	0.05	1.00	0.22	0.17	0.17	0.12	0.18
V_LOG	0.41	0.68	0.26	0.54	0.80	0.57	0.36	0.88	0.71	0.36	-0.29	0.25	0.22	1.00	0.01	0.58	0.39	0.91
CA_LOG	-0.16	-0.19	0.07	0.25	-0.11	-0.19	-0.17	0.10	-0.03	-0.10	0.45	0.26	0.17	0.01	1.00	0.01	-0.12	0.15
P_LOG	0.36	0.68	0.29	0.44	0.68	0.73	0.71	0.60	0.74	0.30	-0.27	0.24	0.17	0.58	0.01	1.00	0.50	0.51
LA_LOG	0.31	0.61	0.29	0.31	0.60	0.49	0.55	0.34	0.42	0.68	-0.31	0.24	0.12	0.39	-0.12	0.50	1.00	0.30
CR	0.26	0.49	0.20	0.50	0.63	0.44	0.19	0.84	0.60	0.25	-0.18	0.26	0.18	0.91	0.15	0.51	0.30	1.00
MG_LOG	-0.18	0.18	0.07	0.70	0.38	0.20	0.11	0.63	0.13	0.06	0.19	0.20	0.01	0.50	0.40	0.23	0.12	0.55
BA_LOG	0.40	0.70	0.31	0.46	0.73	0.51	0.44	0.64	0.64	0.49	-0.28	0.08	0.17	0.78	-0.11	0.48	0.50	0.62
TI_LOG	-0.22	-0.47	-0.16	-0.02	-0.45	-0.55	-0.36	-0.35	-0.49	-0.19	0.63	0.07	-0.05	-0.31	0.35	-0.41	-0.20	-0.20
AL	0.24	0.55	0.20	0.49	0.63	0.40	0.24	0.82	0.56	0.46	-0.08	0.17	0.23	0.88	0.06	0.47	0.41	0.85
NA	-0.44	-0.74	-0.24	-0.28	-0.75	-0.55	-0.49	-0.48	-0.55	-0.55	0.69	-0.09	-0.12	-0.60	0.39	-0.43	-0.62	-0.43
K_LOG	0.40	0.76	0.28	0.46	0.81	0.58	0.46	0.75	0.71	0.53	-0.43	0.11	0.24	0.88	-0.17	0.59	0.61	0.77
ZR_LOG	0.01	0.29	0.21	0.38	0.35	0.19	0.10	0.45	0.33	0.36	-0.01	0.20	0.15	0.49	0.09	0.24	0.34	0.42
SN_LOG	0.29	0.60	0.07	0.29	0.57	0.34	0.38	0.45	0.52	0.48	-0.31	-0.06	0.09	0.51	-0.22	0.41	0.47	0.42
Y_LOG	0.29	0.50	0.37	0.43	0.55	0.32	0.35	0.31	0.24	0.62	-0.14	0.34	0.11	0.35	0.04	0.23	0.66	0.22
NB_LOG	0.08	0.04	0.05	-0.07	-0.04	-0.17	0.04	-0.32	-0.20	0.27	0.11	-0.08	0.01	-0.20	-0.20	-0.16	0.19	-0.32
BE_LOG	0.23	0.61	0.25	0.45	0.68	0.48	0.41	0.63	0.56	0.44	-0.32	0.14	0.14	0.73	-0.13	0.49	0.46	0.61
SC_LOG	0.30	0.67	0.24	0.56	0.78	0.53	0.33	0.84	0.63	0.45	-0.28	0.26	0.23	0.94	0.03	0.50	0.49	0.85
CE_LOG	0.29	0.69	0.26	0.27	0.66	0.57	0.61	0.37	0.49	0.66	-0.41	0.05	0.10	0.43	-0.27	0.54	0.93	0.29
HF_LOG	-0.19	0.14	-0.10	0.10	0.12	0.00	-0.06	0.22	0.16	0.22	-0.12	-0.23	0.09	0.26	-0.17	0.07	0.11	0.18
LI_LOG	0.09	0.61	0.25	0.52	0.73	0.64	0.50	0.73	0.55	0.39	-0.31	0.10	0.20	0.75	-0.01	0.59	0.52	0.66
RB_LOG	0.42	0.74	0.38	0.45	0.80	0.60	0.44	0.68	0.65	0.62	-0.45	0.21	0.21	0.82	-0.21	0.54	0.67	0.69

	MG	BA	TI	AL	NA	K	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB
MO_LOG	-0.18	0.40	-0.22	0.24	-0.44	0.40	0.01	0.29	0.29	0.08	0.23	0.30	0.29	-0.19	0.09	0.42
CU_LOG	0.18	0.70	-0.47	0.55	-0.74	0.76	0.29	0.60	0.50	0.04	0.61	0.67	0.69	0.14	0.61	0.74
PB_LOG	0.07	0.31	-0.16	0.20	-0.24	0.28	0.21	0.07	0.37	0.05	0.25	0.24	0.26	-0.10	0.25	0.38
ZN_LOG	0.70	0.46	-0.02	0.49	-0.28	0.46	0.38	0.29	0.43	-0.07	0.45	0.56	0.27	0.10	0.52	0.45
NI_LOG	0.38	0.73	-0.45	0.63	-0.75	0.81	0.35	0.57	0.55	-0.04	0.68	0.78	0.66	0.12	0.73	0.80
CO_LOG	0.20	0.51	-0.55	0.40	-0.55	0.58	0.19	0.34	0.32	-0.17	0.48	0.53	0.57	0.00	0.64	0.60
MN_LOG	0.11	0.44	-0.36	0.24	-0.49	0.46	0.10	0.38	0.35	0.04	0.41	0.33	0.61	-0.06	0.50	0.44
FE	0.63	0.64	-0.35	0.82	-0.48	0.75	0.45	0.45	0.31	-0.32	0.63	0.84	0.37	0.22	0.73	0.68
AS_LOG	0.13	0.64	-0.49	0.56	-0.55	0.71	0.33	0.52	0.24	-0.20	0.56	0.63	0.49	0.16	0.55	0.65
TH_LOG	0.06	0.49	-0.19	0.46	-0.55	0.53	0.36	0.48	0.62	0.27	0.44	0.45	0.66	0.22	0.39	0.62
SR_LOG	0.19	-0.28	0.63	-0.08	0.69	-0.43	-0.01	-0.31	-0.14	0.11	-0.32	-0.28	-0.41	-0.12	-0.31	-0.45

ANEXO 11.

	MG	BA	TI	AL	NA	K	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB
CD_LOG	0.20	0.08	0.07	0.17	-0.09	0.11	0.20	-0.06	0.34	-0.08	0.14	0.26	0.05	-0.23	0.10	0.21
SB_LOG	0.01	0.17	-0.05	0.23	-0.12	0.24	0.15	0.09	0.11	0.01	0.14	0.23	0.10	0.09	0.20	0.21
V_LOG	0.50	0.78	-0.31	0.88	-0.60	0.88	0.49	0.51	0.35	-0.20	0.73	0.94	0.43	0.26	0.75	0.82
CA_LOG	0.40	-0.11	0.35	0.06	0.39	-0.17	0.09	-0.22	0.04	-0.20	-0.13	0.03	-0.27	-0.17	-0.01	-0.21
P_LOG	0.23	0.48	-0.41	0.47	-0.43	0.59	0.24	0.41	0.23	-0.16	0.49	0.50	0.54	0.07	0.59	0.54
LA_LOG	0.12	0.50	-0.20	0.41	-0.62	0.61	0.34	0.47	0.66	0.19	0.46	0.49	0.93	0.11	0.52	0.67
CR	0.55	0.62	-0.20	0.85	-0.43	0.77	0.42	0.42	0.22	-0.32	0.61	0.85	0.29	0.18	0.66	0.69
MG_LOG	1.00	0.36	0.17	0.54	0.00	0.33	0.40	0.16	0.18	-0.20	0.36	0.53	0.09	0.19	0.54	0.25
BA_LOG	0.36	1.00	-0.25	0.71	-0.66	0.85	0.51	0.61	0.50	0.09	0.73	0.79	0.57	0.33	0.59	0.81
TI_LOG	0.17	-0.25	1.00	-0.19	0.47	-0.37	0.09	-0.33	-0.08	0.42	-0.27	-0.24	-0.32	-0.13	-0.36	-0.40
AL	0.54	0.71	-0.19	1.00	-0.44	0.84	0.56	0.53	0.38	-0.16	0.68	0.88	0.43	0.38	0.71	0.77
NA	0.00	-0.66	0.47	-0.44	1.00	-0.78	-0.31	-0.59	-0.60	-0.21	-0.64	-0.65	-0.68	-0.22	-0.52	-0.85
K_LOG	0.33	0.85	-0.37	0.84	-0.78	1.00	0.53	0.68	0.48	0.01	0.79	0.89	0.67	0.36	0.76	0.94
ZR_LOG	0.40	0.51	0.09	0.56	-0.31	0.53	1.00	0.38	0.52	0.22	0.55	0.62	0.33	0.73	0.45	0.54
SN_LOG	0.16	0.61	-0.33	0.53	-0.59	0.68	0.38	1.00	0.39	0.13	0.56	0.54	0.55	0.37	0.50	0.65
Y_LOG	0.18	0.50	-0.08	0.38	-0.60	0.48	0.52	0.39	1.00	0.39	0.47	0.51	0.58	0.21	0.36	0.64
NB_LOG	-0.20	0.09	0.42	-0.16	-0.21	0.01	0.22	0.13	0.39	1.00	0.10	-0.10	0.22	0.12	-0.16	0.12
BE_LOG	0.36	0.73	-0.27	0.68	-0.64	0.79	0.55	0.56	0.47	0.10	1.00	0.75	0.51	0.44	0.69	0.78
SC_LOG	0.53	0.79	-0.24	0.88	-0.65	0.89	0.62	0.54	0.51	-0.10	0.75	1.00	0.51	0.36	0.73	0.86
CE_LOG	0.09	0.57	-0.32	0.43	-0.68	0.67	0.33	0.55	0.58	0.22	0.51	0.51	1.00	0.21	0.57	0.72
HF_LOG	0.19	0.33	-0.13	0.38	-0.22	0.36	0.73	0.37	0.21	0.12	0.44	0.36	0.21	1.00	0.30	0.32
LI_LOG	0.54	0.59	-0.36	0.71	-0.52	0.76	0.45	0.50	0.36	-0.16	0.69	0.73	0.57	0.30	1.00	0.70
RB_LOG	0.25	0.81	-0.40	0.77	-0.85	0.94	0.54	0.65	0.64	0.12	0.78	0.86	0.72	0.32	0.70	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DE TODOS OS SOLOS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0.05$

	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	BI	V	CA	P	LA	CR
CU	1.00	0.66	0.84	0.59	0.33	0.55	0.59	0.49	0.68	0.24	-0.27	0.54	0.17	0.40	0.32	0.46	0.55	0.35	-0.01
PB	0.66	1.00	0.64	0.56	0.27	0.51	0.47	0.42	0.64	0.35	-0.34	0.59	0.12	0.37	0.28	0.24	0.47	0.44	0.01
ZN	0.84	0.64	1.00	0.66	0.45	0.61	0.56	0.59	0.66	0.16	-0.19	0.59	0.14	0.46	0.41	0.53	0.59	0.33	0.14
AG	0.59	0.56	0.66	1.00	0.09	0.26	0.15	0.29	0.58	0.13	-0.19	0.69	-0.01	0.77	0.07	0.16	0.21	0.15	-0.08
NI	0.33	0.27	0.45	0.09	1.00	0.70	0.56	0.56	0.45	0.32	-0.33	0.25	0.05	0.01	0.66	0.37	0.56	0.49	0.55
CO	0.55	0.51	0.61	0.26	0.70	1.00	0.84	0.59	0.58	0.30	-0.43	0.41	0.10	0.17	0.57	0.42	0.67	0.55	0.33
MN	0.59	0.47	0.56	0.15	0.56	0.84	1.00	0.42	0.47	0.29	-0.40	0.30	0.13	0.08	0.40	0.50	0.64	0.53	0.06
FE	0.49	0.42	0.59	0.29	0.56	0.59	0.42	1.00	0.69	0.31	-0.28	0.29	0.00	0.20	0.84	0.34	0.66	0.57	0.64
AS	0.68	0.64	0.66	0.58	0.45	0.58	0.47	0.69	1.00	0.38	-0.43	0.54	0.10	0.43	0.57	0.38	0.65	0.58	0.32
TH	0.24	0.35	0.16	0.13	0.32	0.30	0.29	0.31	0.38	1.00	-0.36	0.17	0.05	0.06	0.29	0.05	0.36	0.69	0.15
SR	-0.27	-0.34	-0.19	-0.19	-0.33	-0.43	-0.40	-0.28	-0.43	-0.36	1.00	-0.21	-0.09	-0.17	-0.27	-0.07	-0.40	-0.50	-0.12
CD	0.54	0.59	0.59	0.69	0.25	0.41	0.30	0.29	0.54	0.17	-0.21	1.00	0.14	0.62	0.13	0.18	0.25	0.25	-0.08
SB	0.17	0.12	0.14	-0.01	0.05	0.10	0.13	0.00	0.10	0.05	-0.09	0.14	1.00	-0.01	-0.01	0.05	0.06	0.08	-0.10
BI	0.40	0.37	0.46	0.77	0.01	0.17	0.08	0.20	0.43	0.06	-0.17	0.62	-0.01	1.00	-0.07	0.15	0.09	0.08	-0.14
V	0.32	0.28	0.41	0.07	0.66	0.57	0.40	0.84	0.57	0.29	-0.27	0.13	-0.01	-0.07	1.00	0.36	0.68	0.56	0.81
CA	0.46	0.24	0.53	0.16	0.37	0.42	0.50	0.34	0.38	0.05	-0.07	0.18	0.05	0.15	0.36	1.00	0.61	0.28	0.18
P	0.55	0.47	0.59	0.21	0.56	0.67	0.64	0.66	0.65	0.36	-0.40	0.25	0.06	0.09	0.68	0.61	1.00	0.63	0.42
LA	0.35	0.44	0.33	0.15	0.49	0.55	0.53	0.57	0.58	0.69	-0.50	0.25	0.08	0.08	0.56	0.28	0.63	1.00	0.30
CR	-0.01	0.01	0.14	-0.08	0.55	0.33	0.06	0.64	0.32	0.15	-0.12	-0.08	-0.10	-0.14	0.81	0.18	0.42	0.30	1.00
MG	0.14	-0.11	0.40	0.01	0.32	0.26	0.14	0.48	0.02	-0.08	0.22	-0.08	-0.03	-0.02	0.45	0.29	0.23	0.06	0.46
BA	0.34	0.31	0.36	-0.07	0.60	0.56	0.49	0.63	0.46	0.40	-0.22	0.06	0.02	-0.26	0.77	0.36	0.65	0.58	0.59
TI	-0.31	-0.47	-0.27	-0.19	-0.29	-0.37	-0.34	-0.36	-0.56	-0.29	0.53	-0.18	-0.06	-0.18	-0.26	-0.24	-0.49	-0.46	-0.13
AL	0.23	0.11	0.41	0.02	0.56	0.45	0.34	0.71	0.42	0.30	0.00	0.07	0.01	-0.06	0.79	0.40	0.55	0.47	0.72
NA	-0.47	-0.61	-0.34	-0.24	-0.43	-0.55	-0.50	-0.47	-0.65	-0.57	0.70	-0.30	-0.10	-0.11	-0.46	-0.20	-0.61	-0.72	-0.24
K	0.44	0.40	0.50	0.16	0.59	0.63	0.53	0.79	0.66	0.53	-0.45	0.22	0.07	0.05	0.84	0.41	0.77	0.74	0.62
W	-0.14	-0.08	-0.06	-0.08	0.02	0.01	-0.01	0.01	-0.07	-0.06	0.05	-0.05	-0.03	-0.04	0.04	0.02	0.03	0.04	0.08
ZR	-0.21	-0.14	-0.05	-0.04	-0.03	-0.20	-0.22	0.10	-0.07	0.22	0.15	-0.03	0.02	-0.05	0.01	-0.18	-0.12	0.14	0.10
SN	0.87	0.65	0.78	0.69	0.19	0.39	0.41	0.39	0.64	0.27	-0.24	0.59	0.17	0.51	0.18	0.33	0.42	0.31	-0.09
Y	0.45	0.50	0.50	0.24	0.45	0.56	0.56	0.47	0.46	0.52	-0.36	0.35	0.14	0.17	0.38	0.34	0.54	0.67	0.13
NB	-0.01	-0.01	-0.05	0.05	-0.12	-0.11	-0.05	-0.38	-0.24	0.11	0.20	0.12	0.07	0.00	-0.29	-0.19	-0.26	-0.09	-0.30
BE	0.36	0.25	0.34	0.04	0.29	0.33	0.35	0.29	0.25	0.05	-0.20	0.31	0.23	0.10	0.28	0.31	0.32	0.30	0.09
SC	0.46	0.30	0.54	0.13	0.68	0.65	0.54	0.82	0.61	0.42	-0.31	0.19	0.07	0.01	0.88	0.46	0.71	0.66	0.68
CE	0.30	0.42	0.26	0.14	0.43	0.52	0.49	0.51	0.53	0.74	-0.53	0.23	0.07	0.06	0.49	0.11	0.53	0.96	0.25
HF	-0.29	-0.17	-0.18	-0.02	-0.19	-0.34	-0.42	0.00	-0.17	0.16	0.18	-0.05	-0.04	0.00	-0.09	-0.29	-0.27	0.00	0.05
LI	0.26	0.12	0.42	0.04	0.62	0.62	0.58	0.53	0.41	0.35	-0.25	0.09	0.01	0.00	0.62	0.43	0.59	0.58	0.45
RB	0.51	0.55	0.51	0.21	0.58	0.67	0.60	0.70	0.71	0.64	-0.54	0.29	0.07	0.09	0.71	0.38	0.77	0.83	0.48
MO	0.34	0.56	0.22	0.20	0.41	0.36	0.28	0.46	0.53	0.31	-0.32	0.40	-0.02	0.04	0.45	0.06	0.36	0.43	0.29
pH	-0.23	-0.15	-0.18	-0.22	-0.03	-0.03	-0.01	-0.10	-0.21	-0.01	0.09	-0.20	-0.02	-0.26	-0.01	-0.07	-0.11	0.00	0.06
	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
CU	0.14	0.34	-0.31	0.23	-0.47	0.44	-0.14	-0.21	0.87	0.45	-0.01	0.36	0.46	0.30	-0.29	0.26	0.51	0.34	-0.23
PB	-0.11	0.31	-0.47	0.11	-0.61	0.40	-0.08	-0.14	0.65	0.50	-0.01	0.25	0.30	0.42	-0.17	0.12	0.55	0.56	-0.15
ZN	0.40	0.36	-0.27	0.41	-0.34	0.50	-0.06	-0.05	0.78	0.50	-0.05	0.34	0.54	0.26	-0.18	0.42	0.51	0.22	-0.18
AG	0.01	-0.07	-0.19	0.02	-0.24	0.16	-0.08	-0.04	0.69	0.24	0.05	0.04	0.13	0.14	-0.02	0.04	0.21	0.20	-0.22
NI	0.32	0.60	-0.29	0.56	-0.43	0.59	0.02	-0.03	0.19	0.45	-0.12	0.29	0.68	0.43	-0.19	0.62	0.58	0.41	-0.03
CO	0.26	0.56	-0.37	0.45	-0.55	0.63	0.01	-0.20	0.39	0.56	-0.11	0.33	0.65	0.52	-0.34	0.62	0.67	0.36	-0.03
MN	0.14	0.49	-0.34	0.34	-0.50	0.53	-0.01	-0.22	0.41	0.56	-0.05	0.35	0.54	0.49	-0.42	0.58	0.60	0.28	-0.01
FE	0.48	0.63	-0.36	0.71	-0.47	0.79	0.01	0.10	0.39	0.47	-0.38	0.29	0.82	0.51	0.00	0.53	0.70	0.46	-0.10
AS	0.02	0.46	-0.56	0.42	-0.65	0.66	-0.07	-0.07	0.64	0.46	-0.24	0.25	0.61	0.53	-0.17	0.41	0.71	0.53	-0.21
TH	-0.08	0.40	-0.29	0.30	-0.57	0.53	-0.06	0.22	0.27	0.52	0.11	0.05	0.42	0.74	0.16	0.35	0.64	0.31	-0.01
SR	0.22	-0.22	0.53	0.00	0.70	-0.45	0.05	0.15	-0.24	-0.36	0.20	-0.20	-0.31	-0.53	0.18	-0.25	-0.54	-0.32	0.09
CD	-0.08	0.06	-0.18	0.07	-0.30	0.22	-0.05	-0.03	0.59	0.35	0.12	0.31	0.19	0.23	-0.05	0.09	0.29	0.40	-0.20
SB	-0.03	0.02	-0.06	0.01	-0.10	0.07	-0.03	0.02	0.17	0.14	0.07	0.23	0.07	0.07	-0.04	0.01	0.07	-0.02	-0.02
BI	-0.02	-0.26	-0.18	-0.06	-0.11	0.05	-0.04	-0.05	0.51	0.17	0.00	0.10	0.01	0.06	0.00	0.00	0.09	0.04	-0.26
V	0.45	0.77	-0.26	0.79	-0.46	0.84	0.04	0.01	0.18	0.38	-0.29	0.28	0.88	0.49	-0.09	0.62	0.71	0.45	-0.01
CA	0.29	0.36	-0.24	0.40	-0.20	0.41	0.02	-0.18	0.33	0.34	-0.19	0.31	0.46	0.11	-0.29	0.43	0.38	0.06	-0.07
P	0.23	0.65	-0.49	0.55	-0.61	0.77	0.03	-0.12	0.42	0.54	-0.26	0.32	0.71	0.53	-0.27	0.59	0.77	0.36	-0.11
LA	0.06	0.58	-0.46	0.47	-0.72	0.74	0.04	0.14	0.31	0.67	-0.09	0.30	0.66	0.96	0.00	0.58	0.83	0.43	0.00
CR	0.46	0.59	-0.13	0.72	-0.24	0.62	0.08	0.10	-0.09	0.13	-0.30	0.09	0.68	0.25	0.05	0.45	0.48	0.29	0.06
MG	1.00	0.34	0.27	0.60	0.17	0.35	0.12	0.24	0.08	0.21	0.00	0.16	0.50	-0.02	0.13	0.49	0.17	-0.22	0.02
BA	0.34	1.00	-0.22	0.70	-0.50	0.81	0.07	0.03	0.19	0.46	-0.10	0.26	0.76	0.53	-0.09	0.58	0.73	0.44	0.03
TI	0.27	-0.22	1.00	-0.12	0.66	-0.41	0.07	0.29	-0.27	-0.34	0.58	-0.18	-0.28	-0.44	0.31	-0.18	-0.54	-0.47	0.17
AL	0.60	0.70	-0.12	1.00	-0.20	0.77	0.05	0.30	0.16	0.42	-0.16	0.25	0.86	0.40	0.09	0.74	0.63	0.12	0.02
NA	0.17	-0.50	0.66	-0.20	1.00	-0.67	0.03	0.21	-0.42	-0.59	0.16	-0.28	-0.50	-0.71	0.23	-0.30	-0.81	-0.63	0.09
K	0.35	0.81	-0.41	0.77	-0.67	1.00	0.01	0.11	0.37	0.60	-0.18	0.28	0.88	0.69	-0.03	0.70	0.90	0.40	-0.05
W	0.12	0.07	0.07	0.05	0.03	0.01	1.00	0.09	-0.12	0.04	0.01	-0.09	0.02	-0.01	0.03	0.10	-0.01	-0.07	0.14
ZR	0.24	0.03	0.29	0.30	0.21	0.11	0.09	1.00	-0.01	0.24	0.34	-0.17	0.15	0.16	0.71	0.21	0.07	-0.24	0.09
SN	0.08	0.19	-0.27	0.16	-0.42	0.37	-0.12	-0.01	1.00	0.43	0.11	0.24	0.32	0.28	-0.07	0.20	0.45		

ANEXO 12.

	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
Y	0.21	0.46	-0.34	0.42	-0.59	0.60	0.04	0.24	0.43	1.00	0.04	0.33	0.60	0.63	0.04	0.49	0.74	0.30	-0.04
NB	0.00	-0.10	0.58	-0.16	0.16	-0.18	0.01	0.34	0.11	0.04	1.00	-0.11	-0.23	-0.04	0.24	0.00	-0.12	-0.22	0.10
BE	0.16	0.26	-0.18	0.25	-0.28	0.28	-0.09	-0.17	0.24	0.33	-0.11	1.00	0.37	0.22	-0.16	0.19	0.32	0.27	-0.11
SC	0.50	0.76	-0.28	0.86	-0.50	0.88	0.02	0.15	0.32	0.60	-0.23	0.37	1.00	0.59	-0.04	0.75	0.81	0.32	-0.01
CE	-0.02	0.53	-0.44	0.40	-0.71	0.69	-0.01	0.16	0.28	0.63	-0.04	0.22	0.59	1.00	0.04	0.52	0.80	0.43	0.02
HF	0.13	-0.09	0.31	0.09	0.23	-0.03	0.03	0.71	-0.07	0.04	0.24	-0.16	-0.04	0.04	1.00	-0.05	-0.10	-0.15	0.09
LI	0.49	0.58	-0.18	0.74	-0.30	0.70	0.10	0.21	0.20	0.49	0.00	0.19	0.75	0.52	-0.05	1.00	0.62	0.01	0.01
RB	0.17	0.73	-0.54	0.63	-0.81	0.90	-0.01	0.07	0.45	0.74	-0.12	0.32	0.81	0.80	-0.10	0.62	1.00	0.49	-0.06
MO	-0.22	0.44	-0.47	0.12	-0.63	0.40	-0.07	-0.24	0.25	0.30	-0.22	0.27	0.32	0.43	-0.15	0.01	0.49	1.00	-0.06
pH	0.02	0.03	0.17	0.02	0.09	-0.05	0.14	0.09	-0.23	-0.04	0.10	-0.11	-0.01	0.02	0.09	0.01	-0.06	-0.06	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO CVS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0.05$

	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	BI	V	CA	P	LA	CR
CU	1.00	0.41	0.89	0.72	0.61	0.49	0.34	0.64	0.74	-0.18	-0.06	0.75	0.80	0.51	0.41	0.56	0.52	-0.01	0.23
PB	0.41	1.00	0.55	0.75	0.11	0.20	0.05	0.16	0.65	0.16	-0.05	0.66	0.61	0.38	0.11	0.00	0.08	0.25	0.07
ZN	0.89	0.55	1.00	0.80	0.53	0.45	0.28	0.64	0.74	-0.23	0.15	0.77	0.76	0.51	0.34	0.59	0.49	-0.07	0.20
AG	0.72	0.75	0.80	1.00	0.22	0.24	-0.01	0.50	0.83	0.10	-0.09	0.94	0.88	0.69	0.21	0.21	0.32	0.13	0.14
NI	0.61	0.11	0.53	0.22	1.00	0.66	0.55	0.65	0.54	-0.12	-0.19	0.13	0.34	-0.01	0.74	0.42	0.76	0.22	0.58
CO	0.49	0.20	0.45	0.24	0.66	1.00	0.83	0.38	0.44	-0.25	-0.30	0.23	0.30	0.10	0.33	0.34	0.54	0.04	0.13
MN	0.34	0.05	0.28	-0.01	0.55	0.83	1.00	0.06	0.13	-0.27	-0.23	0.04	0.05	0.01	0.05	0.42	0.41	0.03	-0.17
FE	0.64	0.16	0.64	0.50	0.65	0.38	0.06	1.00	0.73	0.05	-0.06	0.47	0.60	0.28	0.77	0.30	0.56	0.27	0.64
AS	0.74	0.65	0.74	0.83	0.54	0.44	0.13	0.73	1.00	0.24	-0.23	0.76	0.82	0.52	0.53	0.14	0.47	0.36	0.41
TH	-0.18	0.16	-0.23	0.10	-0.12	-0.25	-0.27	0.05	0.24	1.00	-0.56	0.09	0.08	0.00	-0.01	-0.45	0.03	0.84	0.01
SR	-0.06	-0.05	0.15	-0.09	-0.19	-0.30	-0.23	-0.06	-0.23	-0.56	1.00	-0.11	-0.16	-0.16	-0.12	0.32	-0.35	-0.62	0.02
CD	0.75	0.66	0.77	0.94	0.13	0.23	0.04	0.47	0.76	0.09	-0.11	1.00	0.86	0.76	0.10	0.23	0.25	0.12	-0.07
SB	0.80	0.61	0.76	0.88	0.34	0.30	0.05	0.60	0.82	0.08	-0.16	0.86	1.00	0.69	0.32	0.25	0.35	0.14	0.27
BI	0.51	0.38	0.51	0.69	-0.01	0.10	0.01	0.28	0.52	0.00	-0.16	0.76	0.69	1.00	-0.08	0.10	0.12	-0.03	-0.19
V	0.41	0.11	0.34	0.21	0.74	0.33	0.05	0.77	0.53	-0.01	-0.12	0.10	0.32	-0.08	1.00	0.20	0.59	0.30	0.88
CA	0.56	0.00	0.59	0.21	0.42	0.34	0.42	0.30	0.14	-0.45	0.32	0.23	0.25	0.10	0.20	1.00	0.48	-0.23	0.15
P	0.52	0.08	0.49	0.32	0.76	0.54	0.41	0.56	0.47	0.03	-0.35	0.25	0.35	0.12	0.59	0.48	1.00	0.29	0.46
LA	-0.01	0.25	-0.07	0.13	0.22	0.04	0.03	0.27	0.36	0.84	-0.62	0.12	0.14	-0.03	0.30	-0.23	0.29	1.00	0.20
CR	0.23	0.07	0.20	0.14	0.58	0.13	-0.17	0.64	0.41	0.01	0.02	-0.07	0.27	-0.19	0.88	0.15	0.46	0.20	1.00
MG	0.44	-0.20	0.53	0.09	0.36	0.13	0.11	0.44	0.10	-0.51	0.50	0.05	0.14	0.06	0.21	0.63	0.24	-0.40	0.27
BA	0.45	0.25	0.44	0.24	0.68	0.30	0.17	0.56	0.45	-0.11	0.09	0.11	0.33	-0.11	0.72	0.43	0.53	0.14	0.70
TI	-0.02	-0.21	-0.03	-0.19	-0.31	-0.13	-0.13	-0.12	-0.35	-0.52	0.58	-0.09	-0.17	-0.10	-0.06	0.30	-0.33	-0.50	-0.11
AL	0.40	0.00	0.48	0.19	0.51	0.06	0.02	0.69	0.38	-0.05	0.36	0.15	0.25	-0.02	0.58	0.49	0.37	0.13	0.57
NA	0.03	-0.22	0.11	-0.15	-0.27	-0.16	-0.05	-0.08	-0.34	-0.67	0.77	-0.03	-0.13	0.13	-0.23	0.36	-0.38	-0.71	-0.24
K	0.32	0.15	0.26	0.28	0.54	0.12	-0.03	0.66	0.54	0.53	-0.36	0.19	0.38	0.01	0.68	0.14	0.61	0.66	0.68
W	-0.16	-0.29	-0.04	-0.13	0.07	0.08	0.10	0.10	-0.17	0.05	-0.09	-0.13	-0.18	-0.07	0.03	0.07	0.23	0.05	0.01
ZR	-0.08	-0.07	0.04	0.07	-0.40	-0.61	-0.48	0.12	-0.05	0.27	0.39	0.16	0.07	0.15	-0.21	-0.06	-0.36	0.13	-0.12
SN	0.87	0.48	0.82	0.80	0.33	0.24	0.11	0.57	0.75	0.17	-0.13	0.83	0.81	0.59	0.23	0.45	0.45	0.20	0.11
Y	0.28	0.09	0.40	0.22	0.24	0.13	0.35	0.29	0.17	0.13	-0.08	0.29	0.16	0.26	-0.02	0.34	0.31	0.31	-0.15
NB	-0.04	0.30	-0.02	0.13	-0.47	-0.31	-0.15	-0.34	-0.09	0.07	0.19	0.21	0.11	0.20	-0.32	-0.02	-0.38	-0.02	-0.32
BE	0.36	-0.03	0.29	-0.02	0.18	0.09	0.22	0.20	0.08	-0.16	0.03	0.14	0.05	0.14	0.13	0.45	0.04	0.05	-0.09
SC	0.56	-0.02	0.49	0.22	0.76	0.31	0.15	0.85	0.53	-0.01	0.02	0.20	0.33	-0.02	0.84	0.42	0.57	0.27	0.68
CE	-0.15	0.26	-0.22	0.08	0.08	0.07	0.04	0.11	0.28	0.86	-0.69	0.07	0.07	-0.07	0.17	-0.45	0.15	0.95	0.07
HF	-0.17	-0.06	-0.04	0.05	-0.50	-0.60	-0.54	0.05	-0.08	0.41	0.22	0.13	0.06	0.19	-0.25	-0.09	-0.34	0.20	-0.16
LI	0.33	-0.11	0.41	0.06	0.65	0.47	0.51	0.48	0.25	-0.05	0.12	-0.01	0.11	-0.06	0.35	0.49	0.49	0.16	0.29
RB	0.33	0.28	0.26	0.33	0.54	0.15	0.03	0.60	0.61	0.63	-0.50	0.25	0.40	0.08	0.62	0.05	0.56	0.79	0.57
MO	0.33	0.43	0.24	0.33	0.58	0.28	0.13	0.43	0.53	0.19	-0.28	0.19	0.42	-0.13	0.67	0.03	0.42	0.41	0.67
pH	-0.44	-0.29	-0.34	-0.51	0.05	0.29	0.32	-0.29	-0.43	-0.35	0.26	-0.59	-0.55	-0.61	0.00	0.12	0.00	-0.27	0.10
	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
CU	0.44	0.45	-0.02	0.40	0.03	0.32	-0.16	-0.08	0.87	0.28	-0.04	0.36	0.56	-0.15	-0.17	0.33	0.33	0.33	-0.44
PB	-0.20	0.25	-0.21	0.00	-0.22	0.15	-0.29	-0.07	0.48	0.09	0.30	-0.03	-0.02	0.26	-0.06	-0.11	0.28	0.43	-0.29
ZN	0.53	0.44	-0.03	0.48	0.11	0.26	-0.04	0.04	0.82	0.40	-0.02	0.29	0.49	-0.22	-0.04	0.41	0.26	0.24	-0.34
AG	0.09	0.24	-0.19	0.19	-0.15	0.28	-0.13	0.07	0.80	0.22	0.13	-0.02	0.22	0.08	0.05	0.06	0.33	0.33	-0.51
NI	0.36	0.68	-0.31	0.51	-0.27	0.54	0.07	-0.40	0.33	0.24	-0.47	0.18	0.76	0.08	-0.50	0.65	0.54	0.58	0.05
CO	0.13	0.30	-0.13	0.06	-0.16	0.12	0.08	-0.61	0.24	0.13	-0.31	0.09	0.31	0.07	-0.60	0.47	0.15	0.28	0.29
MN	0.11	0.17	-0.13	0.02	-0.05	-0.03	0.10	-0.48	0.11	0.35	-0.15	0.22	0.15	0.04	-0.54	0.51	0.03	0.13	0.32
FE	0.44	0.56	-0.12	0.69	-0.08	0.66	0.10	0.12	0.57	0.29	-0.34	0.20	0.85	0.11	0.05	0.48	0.60	0.43	-0.29
AS	0.10	0.45	-0.35	0.38	-0.34	0.54	-0.17	-0.05	0.75	0.17	-0.09	0.08	0.53	0.28	-0.08	0.25	0.61	0.53	-0.43
TH	-0.51	-0.11	-0.52	-0.05	-0.67	0.53	0.05	0.27	0.17	0.13	0.07	-0.16	-0.01	0.86	0.41	-0.05	0.63	0.19	-0.35
SR	0.50	0.09	0.58	0.36	0.77	-0.36	-0.09	0.39	-0.13	-0.08	0.19	0.03	0.02	-0.69	0.22	0.12	-0.50	-0.28	0.26
CD	0.05	0.11	-0.09	0.15	-0.03	0.19	-0.13	0.16	0.83	0.29	0.21	0.14	0.20	0.07	0.13	-0.01	0.25	0.19	-0.59
SB	0.14	0.33	-0.17	0.25	-0.13	0.38	-0.18	0.07	0.81	0.16	0.11	0.05	0.33	0.07	0.06	0.11	0.40	0.42	-0.55
BI	0.06	-0.11	-0.10	-0.02	0.13	0.01	-0.07	0.15	0.59	0.26	0.20	0.14	-0.02	-0.07	0.19	-0.06	0.08	-0.13	-0.61
V	0.21	0.72	-0.06	0.58	-0.23	0.68	0.03	-0.21	0.23	-0.02	-0.32	0.13	0.84	0.17	-0.25	0.35	0.62	0.67	0.00
CA	0.63	0.43	0.30	0.49	0.36	0.14	0.07	-0.06	0.45	0.34	-0.02	0.45	0.42	-0.45	-0.09	0.49	0.05	0.03	0.12
P	0.24	0.53	-0.33	0.37	-0.38	0.61	0.23	-0.36	0.45	0.31	-0.38	0.04	0.57	0.15	-0.34	0.49	0.56	0.42	0.00
LA	-0.40	0.14	-0.50	0.13	-0.71	0.66	0.05	0.13	0.20	0.31	-0.02	0.05	0.27	0.95	0.20	0.16	0.79	0.41	-0.27
CR	0.27	0.70	-0.11	0.57	-0.24	0.68	0.01	-0.12	0.11	-0.15	-0.32	-0.09	0.68	0.07	-0.16	0.29	0.57	0.67	0.10
MG	1.00	0.32	0.26	0.62	0.47	0.08	0.14	0.26	0.32	0.34	-0.20	0.39	0.47	-0.58	0.14	0.60	-0.03	-0.17	0.03
BA	0.32	1.00	-0.02	0.71	-0.04	0.67	0.04	-0.17	0.30	0.00	-0.31	0.07	0.73	0.00	-0.16	0.48	0.52	0.59	0.07
TI	0.26	-0.02	1.00	0.01	0.78	-0.43	-0.14	0.17	-0.12	-0.33	0.42	0.22	-0.04	-0.50	0.19	-0.10	-0.58	-0.43	0.25
AL	0.62	0.71	0.01	1.00	0.20	0.65	0.13	0.41	0.39	0.43	-0.24	0.30	0.83	-0.08	0.30	0.66	0.52	0.33	-0.06
NA	0.47	-0.04	0.78	0.20	1.00	-0.49	-0.08	0.31	-0.10	-0.03	0.23	0.27	-0.02	-0.74	0.25	0.06	-0.63	-0.56	0.15
K	0.08	0.67	-0.43	0.65	-0.49	1.00	0.21	0.12	0.44	0.28	-0.29	0.03	0.70	0.52	0.17	0.42	0.94	0.62	-0.21
W	0.14	0.04	-0.14	0.13	-0.08	0.21	1.00	0.06	-0.04	0.19	-0.19	-0.19	0.03	0.05	0.03	0.29	0.14	-0.11	0.25
ZR	0.26	-0.17	0.17	0.41	0.31	0.12	0.06	1.00	0.20	0.40	0.35	0.14	0.07	0.04	0.89	0.07	0.08	-0.26	-0.34
SN	0.32	0.30	-0.12	0.39	-0.10	0.44	-0.04	0.20	1.00	0.38	0.16	0.27	0.40	0.07	0.19	0.26	0.4		

ANEXO 13.

	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
BE	0.39	0.07	0.22	0.30	0.27	0.03	-0.19	0.14	0.27	0.44	0.07	1.00	0.36	-0.11	0.15	0.17	0.14	-0.16	-0.24
SC	0.47	0.73	-0.04	0.83	-0.02	0.70	0.03	0.07	0.40	0.29	-0.42	0.36	1.00	0.08	-0.01	0.60	0.62	0.47	-0.11
CE	-0.58	0.00	-0.50	-0.08	-0.74	0.52	0.05	0.04	0.07	0.16	0.03	-0.11	0.08	1.00	0.13	0.03	0.66	0.37	-0.17
HF	0.14	-0.16	0.19	0.30	0.25	0.17	0.03	0.89	0.19	0.30	0.33	0.15	-0.01	0.13	1.00	0.02	0.11	-0.38	-0.35
LI	0.60	0.48	-0.10	0.66	0.06	0.42	0.29	0.07	0.26	0.48	-0.32	0.17	0.60	0.03	0.02	1.00	0.36	0.11	0.24
RB	-0.03	0.52	-0.58	0.52	-0.63	0.94	0.14	0.08	0.47	0.38	-0.22	0.14	0.62	0.66	0.11	0.36	1.00	0.66	-0.30
MO	-0.17	0.59	-0.43	0.33	-0.56	0.62	-0.11	-0.26	0.25	0.01	-0.13	-0.16	0.47	0.37	-0.38	0.11	0.66	1.00	-0.05
pH	0.03	0.07	0.25	-0.06	0.15	-0.21	0.25	-0.34	-0.60	-0.28	-0.09	-0.24	-0.11	-0.17	-0.35	0.24	-0.30	-0.05	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS DO FLYSCH DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0.05$

	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	TH	SR	CD	SB	BI	V	CA	P	LA	CR
CU	1.00	0.69	0.84	0.53	0.31	0.56	0.65	0.46	0.63	0.24	-0.26	0.47	0.57	0.36	0.30	0.50	0.55	0.35	-0.04
PB	0.69	1.00	0.67	0.46	0.41	0.59	0.58	0.49	0.61	0.33	-0.36	0.56	0.56	0.36	0.33	0.36	0.53	0.42	0.04
ZN	0.84	0.67	1.00	0.55	0.44	0.68	0.67	0.60	0.62	0.22	-0.27	0.49	0.55	0.42	0.44	0.56	0.65	0.41	0.15
AG	0.53	0.46	0.55	1.00	0.05	0.25	0.21	0.22	0.45	0.09	-0.18	0.55	0.71	0.86	-0.01	0.19	0.17	0.11	-0.17
NI	0.31	0.41	0.44	0.05	1.00	0.75	0.61	0.58	0.49	0.51	-0.46	0.34	0.15	0.04	0.66	0.36	0.58	0.65	0.52
CO	0.56	0.59	0.68	0.25	0.75	1.00	0.84	0.64	0.62	0.39	-0.46	0.47	0.29	0.19	0.65	0.46	0.71	0.65	0.42
MN	0.65	0.58	0.67	0.21	0.61	0.84	1.00	0.51	0.55	0.37	-0.43	0.38	0.29	0.09	0.51	0.56	0.69	0.61	0.16
FE	0.46	0.49	0.60	0.22	0.58	0.64	0.51	1.00	0.69	0.35	-0.33	0.24	0.29	0.17	0.87	0.36	0.68	0.62	0.66
AS	0.63	0.61	0.62	0.45	0.49	0.62	0.55	0.69	1.00	0.36	-0.44	0.46	0.58	0.39	0.59	0.50	0.69	0.59	0.34
TH	0.24	0.33	0.22	0.09	0.51	0.39	0.37	0.35	0.36	1.00	-0.28	0.16	0.17	0.06	0.36	0.17	0.37	0.65	0.23
SR	-0.26	-0.36	-0.27	-0.18	-0.46	-0.46	-0.43	-0.33	-0.44	-0.28	1.00	-0.23	-0.24	-0.15	-0.30	-0.21	-0.40	-0.46	-0.21
CD	0.47	0.56	0.49	0.55	0.34	0.47	0.38	0.24	0.46	0.16	-0.23	1.00	0.61	0.56	0.13	0.18	0.25	0.27	-0.08
SB	0.57	0.56	0.55	0.71	0.15	0.29	0.29	0.29	0.58	0.17	-0.24	0.61	1.00	0.59	0.11	0.23	0.29	0.26	-0.15
BI	0.36	0.36	0.42	0.86	0.04	0.19	0.09	0.17	0.39	0.06	-0.15	0.56	0.59	1.00	-0.07	0.18	0.08	0.09	-0.12
V	0.30	0.33	0.44	-0.01	0.66	0.65	0.51	0.87	0.59	0.36	-0.30	0.13	0.11	-0.07	1.00	0.41	0.72	0.63	0.80
CA	0.50	0.36	0.56	0.19	0.36	0.46	0.56	0.36	0.50	0.17	-0.21	0.18	0.23	0.18	0.41	1.00	0.66	0.40	0.18
P	0.55	0.53	0.65	0.17	0.58	0.71	0.69	0.68	0.69	0.37	-0.40	0.25	0.29	0.08	0.72	0.66	1.00	0.66	0.45
LA	0.35	0.42	0.41	0.11	0.65	0.65	0.61	0.62	0.59	0.65	-0.46	0.27	0.26	0.09	0.63	0.40	0.66	1.00	0.38
CR	-0.04	0.04	0.15	-0.17	0.52	0.42	0.16	0.66	0.34	0.23	-0.21	-0.08	-0.15	-0.12	0.80	0.18	0.45	0.38	1.00
MG	0.15	-0.02	0.41	0.02	0.30	0.32	0.19	0.51	0.05	0.04	0.11	-0.10	-0.09	-0.02	0.54	0.20	0.26	0.18	0.50
BA	0.30	0.30	0.34	-0.24	0.64	0.62	0.56	0.64	0.45	0.45	-0.26	0.03	-0.05	-0.31	0.79	0.37	0.65	0.62	0.61
TI	-0.32	-0.49	-0.32	-0.14	-0.33	-0.41	-0.38	-0.41	-0.58	-0.21	0.48	-0.19	-0.26	-0.19	-0.31	-0.40	-0.51	-0.43	-0.17
AL	0.21	0.15	0.40	-0.06	0.59	0.58	0.45	0.72	0.45	0.39	-0.11	0.04	-0.03	-0.07	0.86	0.37	0.60	0.57	0.77
NA	-0.53	-0.66	-0.48	-0.18	-0.67	-0.70	-0.65	-0.60	-0.70	-0.51	0.65	-0.38	-0.36	-0.16	-0.58	-0.45	-0.67	-0.72	-0.35
K	0.42	0.41	0.57	0.09	0.69	0.74	0.65	0.81	0.67	0.50	-0.43	0.21	0.19	0.04	0.89	0.50	0.79	0.74	0.67
W	-0.12	-0.03	-0.05	-0.06	0.00	0.01	-0.01	0.01	-0.04	-0.05	0.05	-0.03	-0.04	-0.03	0.05	0.01	0.03	0.06	0.08
ZR	-0.20	-0.10	-0.05	-0.05	0.13	-0.03	-0.09	0.11	-0.02	0.29	0.01	-0.09	-0.07	-0.11	0.10	-0.25	-0.05	0.21	0.17
SN	0.86	0.66	0.77	0.63	0.19	0.43	0.49	0.35	0.57	0.23	-0.20	0.49	0.61	0.48	0.15	0.36	0.40	0.27	-0.13
Y	0.06	-0.02	0.04	-0.01	0.00	0.04	0.07	-0.01	-0.03	0.06	0.04	-0.02	-0.02	-0.01	0.02	0.04	0.07	-0.03	0.02
NB	0.08	0.02	-0.03	-0.01	-0.03	-0.01	0.12	-0.02	0.06	0.16	-0.08	-0.02	-0.02	-0.01	-0.07	-0.03	0.02	0.12	-0.20
BE	0.36	0.30	0.35	0.06	0.35	0.39	0.38	0.30	0.28	0.06	-0.24	0.36	0.18	0.08	0.32	0.30	0.36	0.33	0.15
SC	0.43	0.36	0.58	0.08	0.71	0.73	0.64	0.81	0.63	0.47	-0.38	0.18	0.17	0.01	0.89	0.48	0.73	0.72	0.71
CE	0.31	0.39	0.35	0.10	0.63	0.61	0.57	0.57	0.54	0.70	-0.46	0.25	0.24	0.06	0.57	0.25	0.56	0.96	0.35
HF	-0.32	-0.18	-0.22	-0.04	-0.09	-0.26	-0.37	-0.01	-0.18	0.15	0.16	-0.11	-0.12	-0.05	-0.04	-0.35	-0.26	-0.01	0.11
LI	0.27	0.18	0.45	0.05	0.64	0.67	0.62	0.55	0.47	0.42	-0.34	0.13	0.10	0.02	0.69	0.42	0.61	0.67	0.50
RB	0.50	0.56	0.58	0.13	0.72	0.79	0.72	0.74	0.71	0.60	-0.51	0.28	0.27	0.08	0.76	0.50	0.79	0.82	0.55
MO	0.31	0.57	0.19	0.12	0.40	0.36	0.30	0.46	0.51	0.30	-0.30	0.46	0.38	0.07	0.40	0.09	0.34	0.41	0.22
pH	-0.20	-0.12	-0.16	-0.18	-0.06	-0.07	-0.05	-0.08	-0.18	0.04	0.06	-0.15	-0.16	-0.22	-0.01	-0.10	-0.11	0.03	0.05
	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
CU	0.15	0.30	-0.32	0.21	-0.53	0.42	-0.12	-0.20	0.86	0.06	0.08	0.36	0.43	0.31	-0.32	0.27	0.50	0.31	-0.20
PB	-0.02	0.30	-0.49	0.15	-0.66	0.41	-0.03	-0.10	0.66	-0.02	0.02	0.30	0.36	0.39	-0.18	0.18	0.56	0.57	-0.12
ZN	0.41	0.34	-0.32	0.40	-0.48	0.57	-0.05	-0.05	0.77	0.04	-0.03	0.35	0.58	0.35	-0.22	0.45	0.58	0.19	-0.16
AG	0.02	-0.24	-0.14	-0.06	-0.18	0.09	-0.06	-0.05	0.63	-0.01	-0.01	0.06	0.08	0.10	-0.04	0.05	0.13	0.12	-0.18
NI	0.30	0.64	-0.33	0.59	-0.67	0.69	0.00	0.13	0.19	0.00	-0.03	0.35	0.71	0.63	-0.09	0.64	0.72	0.40	-0.06
CO	0.32	0.62	-0.41	0.58	-0.70	0.74	0.01	-0.03	0.43	0.04	-0.01	0.39	0.73	0.61	-0.26	0.67	0.79	0.36	-0.07
MN	0.19	0.56	-0.38	0.45	-0.65	0.65	-0.01	-0.09	0.49	0.07	0.12	0.38	0.64	0.57	-0.37	0.62	0.72	0.30	-0.05
FE	0.51	0.64	-0.41	0.72	-0.60	0.81	0.01	0.11	0.35	-0.01	-0.02	0.30	0.81	0.57	-0.01	0.55	0.74	0.46	-0.08
AS	0.05	0.45	-0.58	0.45	-0.70	0.67	-0.04	-0.02	0.57	-0.03	0.06	0.28	0.63	0.54	-0.18	0.47	0.71	0.51	-0.18
TH	0.04	0.45	-0.21	0.39	-0.51	0.50	-0.05	0.29	0.23	0.06	0.16	0.06	0.47	0.70	0.15	0.42	0.60	0.30	0.04
SR	0.11	-0.26	0.48	-0.11	0.65	-0.43	0.05	0.01	-0.20	0.04	-0.08	-0.24	-0.38	-0.46	0.16	-0.34	-0.51	-0.30	0.06
CD	-0.10	0.03	-0.19	0.04	-0.38	0.21	-0.03	-0.09	0.49	-0.02	-0.02	0.36	0.18	0.25	-0.11	0.13	0.28	0.46	-0.15
SB	-0.09	-0.05	-0.26	-0.03	-0.36	0.19	-0.04	-0.07	0.61	-0.02	-0.02	0.18	0.17	0.24	-0.12	0.10	0.27	0.38	-0.16
BI	-0.02	-0.31	-0.19	-0.07	-0.16	0.04	-0.03	-0.11	0.48	-0.01	-0.01	0.08	0.01	0.06	-0.05	0.02	0.08	0.07	-0.22
V	0.54	0.79	-0.31	0.86	-0.58	0.89	0.05	0.10	0.15	0.02	-0.07	0.32	0.89	0.57	-0.04	0.69	0.76	0.40	-0.01
CA	0.20	0.37	-0.40	0.37	-0.45	0.50	0.01	-0.25	0.36	0.04	-0.03	0.30	0.48	0.25	-0.35	0.42	0.50	0.09	-0.10
P	0.26	0.65	-0.51	0.60	-0.67	0.79	0.03	-0.05	0.40	0.07	0.02	0.36	0.73	0.56	-0.26	0.61	0.79	0.34	-0.11
LA	0.18	0.62	-0.43	0.57	-0.72	0.74	0.06	0.21	0.27	-0.03	0.12	0.33	0.72	0.96	-0.01	0.67	0.82	0.41	0.03
CR	0.50	0.61	-0.17	0.77	-0.35	0.67	0.08	0.17	-0.13	0.02	-0.20	0.15	0.71	0.35	0.11	0.50	0.55	0.22	0.05
MG	1.00	0.38	0.23	0.61	0.01	0.46	0.11	0.20	0.09	0.05	-0.05	0.13	0.54	0.13	0.11	0.48	0.28	-0.21	0.01
BA	0.38	1.00	-0.23	0.72	-0.61	0.82	0.09	0.12	0.14	0.02	0.03	0.28	0.76	0.58	-0.07	0.60	0.76	0.40	0.03
TI	0.23	-0.23	1.00	-0.17	0.61	-0.37	0.08	0.30	-0.25	-0.02	-0.02	-0.26	-0.32	-0.39	0.34	-0.20	-0.50	-0.46	0.15
AL	0.61	0.72	-0.17	1.00	-0.38	0.83	0.04	0.27	0.10	0.02	-0.03	0.24	0.88	0.52	0.03	0.76	0.70	0.07	0.02
NA	0.01	-0.61	0.61	-0.38	1.00	-0.70	0.00	0.10	-0.43	0.01	-0.05	-0.42	-0.64	-0.69	0.21	-0.44	-0.85	-0.65	0.06
K	0.46	0.82	-0.37	0.83	-0.70	1.00	0.01	0.16	0.31	0.03	0.03	0.31	0.92	0.70	-0.05	0.76	0.90	0.34	-0.02
W	0.11	0.09	0.08	0.04	0.00	0.01	1.00	0.09	-0.11	-0.03	0.13	-0.07	0.02	0.01	0.02	0.08	0.00	-0.05	0.13
ZR	0.20	0.12	0.30	0.27	0.10	0.16	0.09	1.00	-0.03	-0.09	0.27	-0.25	0.19	0.27	0.65	0.26	0.14	-0.21	0.16
SN	0.09	0.14	-0.25	0.10	-0.43	0.31	-0.11	-0.03	1.00	0.01	0.10	0.22	0.29	0.25	-0.13	0.21	0.39		

ANEXO 14.

	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	SN	Y	NB	BE	SC	CE	HF	LI	RB	MO	pH
BE	0.13	0.28	-0.26	0.24	-0.42	0.31	-0.07	-0.25	0.22	-0.03	-0.03	1.00	0.36	0.26	-0.24	0.19	0.35	0.34	-0.09
SC	0.54	0.76	-0.32	0.88	-0.64	0.92	0.02	0.19	0.29	0.01	0.03	0.36	1.00	0.67	-0.04	0.78	0.86	0.28	0.00
CE	0.13	0.58	-0.39	0.52	-0.69	0.70	0.01	0.27	0.25	-0.02	0.13	0.26	0.67	1.00	0.05	0.62	0.79	0.41	0.05
HF	0.11	-0.07	0.34	0.03	0.21	-0.05	0.02	0.65	-0.13	-0.05	0.08	-0.24	-0.04	0.05	1.00	-0.07	-0.11	-0.08	0.14
LI	0.48	0.60	-0.20	0.76	-0.44	0.76	0.08	0.26	0.21	-0.02	0.14	0.19	0.78	0.62	-0.07	1.00	0.70	-0.01	-0.01
RB	0.28	0.76	-0.50	0.70	-0.85	0.90	0.00	0.14	0.39	0.00	0.09	0.35	0.86	0.79	-0.11	0.70	1.00	0.44	-0.02
MO	-0.21	0.40	-0.46	0.07	-0.65	0.34	-0.05	-0.21	0.21	-0.02	-0.02	0.34	0.28	0.41	-0.08	-0.01	0.44	1.00	-0.05
pH	0.01	0.03	0.15	0.02	0.06	-0.02	0.13	0.16	-0.18	-0.01	-0.03	-0.09	0.00	0.05	0.14	-0.01	-0.02	-0.05	1.00

**MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SOLOS E.TOTAL-SOLO
AcNH4-FOLHA-RAIZ-pH DA 2ª CAMPANHA PARA $p<0.05$**

	CUSOL	CUFOL	CURZ	CU_NH4AC	PBSOL	PBFOL	PBRZ	PB_NH4AC	ZNSOL	ZNFOL	ZNRZ	ZN_NH4AC	MNSOL
CUSOL	1.00	0.84	0.89	0.39	0.79	0.89	0.23	0.47	0.93	0.63	0.82	0.10	0.04
CUFOL	0.84	1.00	0.70	0.55	0.60	0.98	0.12	0.54	0.84	0.78	0.62	0.15	0.23
CURZ	0.89	0.70	1.00	0.43	0.70	0.79	0.30	0.30	0.82	0.54	0.91	-0.11	0.00
CU_NH4AC	0.39	0.55	0.43	1.00	0.27	0.61	0.04	0.80	0.57	0.47	0.21	-0.13	-0.07
PBSOL	0.79	0.60	0.70	0.27	1.00	0.67	0.32	0.52	0.87	0.66	0.78	-0.02	0.10
PBFOL	0.89	0.98	0.79	0.61	0.67	1.00	0.25	0.60	0.89	0.82	0.71	0.09	0.16
PBRZ	0.23	0.12	0.30	0.04	0.32	0.25	1.00	0.15	0.17	0.55	0.46	-0.16	-0.11
PB_NH4AC	0.47	0.54	0.30	0.80	0.52	0.60	0.15	1.00	0.70	0.64	0.23	0.03	-0.16
ZNSOL	0.93	0.84	0.82	0.57	0.87	0.89	0.17	0.70	1.00	0.73	0.76	0.07	0.03
ZNFOL	0.63	0.78	0.54	0.47	0.66	0.82	0.55	0.64	0.73	1.00	0.65	0.11	0.14
ZNRZ	0.82	0.62	0.91	0.21	0.78	0.71	0.46	0.23	0.76	0.65	1.00	-0.15	0.12
ZN_NH4AC	0.10	0.15	-0.11	-0.13	-0.02	0.09	-0.16	0.03	0.07	0.11	-0.15	1.00	-0.11
MNSOL	0.04	0.23	0.00	-0.07	0.10	0.16	-0.11	-0.16	0.03	0.14	0.12	-0.11	1.00
MNFOL	0.21	0.33	0.30	0.88	0.10	0.40	0.09	0.60	0.33	0.26	0.08	-0.12	0.00
MNRZ	0.51	0.59	0.54	0.87	0.36	0.64	0.04	0.63	0.60	0.43	0.39	-0.23	0.24
MN_NH4AC	0.38	0.55	0.41	0.99	0.29	0.61	0.05	0.79	0.56	0.49	0.22	-0.15	0.04
FESOL	0.69	0.66	0.52	0.30	0.64	0.64	-0.14	0.41	0.73	0.37	0.43	-0.03	0.25
FEFOL	0.88	0.94	0.83	0.57	0.67	0.98	0.36	0.53	0.87	0.83	0.77	0.05	0.12
FERZ	0.01	-0.03	0.11	-0.01	-0.01	0.07	0.80	-0.03	-0.06	0.35	0.31	-0.20	-0.11
FE_NH4AC	0.38	0.52	0.43	1.00	0.26	0.59	0.05	0.79	0.56	0.45	0.21	-0.14	-0.08
pH_H2O	-0.86	-0.70	-0.86	-0.49	-0.56	-0.75	-0.09	-0.44	-0.81	-0.45	-0.74	0.06	0.16

	MNFOL	MNRZ	MN_NH4AC	FESOL	FEFOL	FERZ	FE_NH4AC	pH
CUSOL	0.21	0.51	0.38	0.69	0.88	0.01	0.38	-0.86
CUFOL	0.33	0.59	0.55	0.66	0.94	-0.03	0.52	-0.70
CURZ	0.30	0.54	0.41	0.52	0.83	0.11	0.43	-0.86
CU_NH4AC	0.88	0.87	0.99	0.30	0.57	-0.01	1.00	-0.49
PBSOL	0.10	0.36	0.29	0.64	0.67	-0.01	0.26	-0.56
PBFOL	0.40	0.64	0.61	0.64	0.98	0.07	0.59	-0.75
PBRZ	0.09	0.04	0.05	-0.14	0.36	0.80	0.05	-0.09
PB_NH4AC	0.60	0.63	0.79	0.41	0.53	-0.03	0.79	-0.44
ZNSOL	0.33	0.60	0.56	0.73	0.87	-0.06	0.56	-0.81
ZNFOL	0.26	0.43	0.49	0.37	0.83	0.35	0.45	-0.45
ZNRZ	0.08	0.39	0.22	0.43	0.77	0.31	0.21	-0.74
ZN_NH4AC	-0.12	-0.23	-0.15	-0.03	0.05	-0.20	-0.14	0.06
MNSOL	0.00	0.24	0.04	0.25	0.12	-0.11	-0.08	0.16
MNFOL	1.00	0.86	0.89	0.10	0.38	0.04	0.88	-0.31
MNRZ	0.86	1.00	0.89	0.35	0.62	-0.02	0.86	-0.53
MN_NH4AC	0.89	0.89	1.00	0.31	0.57	0.01	0.99	-0.45
FESOL	0.10	0.35	0.31	1.00	0.58	-0.25	0.28	-0.62
FEFOL	0.38	0.62	0.57	0.58	1.00	0.21	0.55	-0.75
FERZ	0.04	-0.02	0.01	-0.25	0.21	1.00	-0.01	-0.07
FE_NH4AC	0.88	0.86	0.99	0.28	0.55	-0.01	1.00	-0.48
pH_H2O	-0.31	-0.53	-0.45	-0.62	-0.75	-0.07	-0.48	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DAS FRACÇÕES PARCIAIS DOS SOLOS DA 2ª CAMPANHA PARA $p < 0.05$

AMOSTRA	CU_NH4A	CU_MNO	CU_FENC	CU_MO	CU_FECR	CU_FELIV	PB_NH4A	PB_MNO	PB_FENC	PB_MO	PB_FECR	PB_FELIV
CU_NH4AC	1.00	0.89	1.00	-0.16	-0.05	0.59	0.80	-0.03	0.37	-0.17	0.58	0.54
CU_MNOX	0.89	1.00	0.90	0.28	0.39	0.87	0.93	0.24	0.38	-0.01	0.69	0.59
CU_FENCR	1.00	0.90	1.00	-0.11	-0.01	0.63	0.83	0.00	0.40	-0.14	0.59	0.57
CU_MO	-0.16	0.28	-0.11	1.00	0.93	0.66	0.33	0.54	0.11	0.38	0.26	0.19
CU_FECRI	-0.05	0.39	-0.01	0.93	1.00	0.77	0.44	0.51	0.12	0.26	0.34	0.23
CU_FELIV	0.59	0.87	0.63	0.66	0.77	1.00	0.87	0.39	0.36	0.11	0.63	0.55
PB_NH4AC	0.80	0.93	0.83	0.33	0.44	0.87	1.00	0.21	0.66	0.11	0.58	0.81
PB_MNOX	-0.03	0.24	0.00	0.54	0.51	0.39	0.21	1.00	0.09	0.31	0.53	0.27
PB_FENCR	0.37	0.38	0.40	0.11	0.12	0.36	0.66	0.09	1.00	0.31	0.06	0.94
PB_MO	-0.17	-0.01	-0.14	0.38	0.26	0.11	0.11	0.31	0.31	1.00	-0.06	0.26
PB_FECRI	0.58	0.69	0.59	0.26	0.34	0.63	0.58	0.53	0.06	-0.06	1.00	0.40
PB_FELIV	0.54	0.59	0.57	0.19	0.23	0.55	0.81	0.27	0.94	0.26	0.40	1.00
ZN_NH4AC	-0.13	0.06	-0.12	0.28	0.40	0.23	0.05	-0.02	-0.10	0.07	0.03	-0.08
ZN_MNOX	0.65	0.91	0.68	0.59	0.61	0.90	0.83	0.42	0.27	0.08	0.68	0.48
ZN_FENCR	0.61	0.88	0.65	0.61	0.70	0.96	0.92	0.32	0.52	0.18	0.54	0.66
ZN_MO	0.70	0.92	0.73	0.53	0.64	0.96	0.88	0.31	0.33	0.06	0.70	0.55
ZN_FECRI	-0.14	-0.20	-0.13	0.00	-0.13	-0.18	-0.26	-0.26	-0.31	-0.33	0.02	-0.28
ZN_FELIV	0.08	0.04	0.09	0.05	-0.07	0.01	-0.04	-0.24	-0.20	-0.32	0.17	-0.13
FE_NH4AC	1.00	0.88	1.00	-0.18	-0.07	0.58	0.79	-0.04	0.37	-0.18	0.57	0.54
FE_MNOX	0.93	0.98	0.94	0.18	0.28	0.81	0.91	0.15	0.36	-0.07	0.70	0.57
FE_FENCR	0.39	0.39	0.39	0.03	0.11	0.33	0.34	-0.14	0.06	-0.08	0.26	0.14
FE_MO	0.92	0.77	0.91	-0.25	-0.14	0.46	0.67	-0.17	0.22	-0.32	0.55	0.39
FE_FECRI	0.14	0.23	0.15	0.35	0.27	0.31	0.09	0.23	-0.22	0.24	0.21	-0.13
FE_FELIV	0.33	0.42	0.34	0.37	0.33	0.47	0.26	0.18	-0.19	0.21	0.33	-0.06
MN_NH4AC	0.99	0.86	0.99	-0.18	-0.07	0.57	0.79	0.00	0.40	-0.17	0.59	0.57
MN_MNOX	0.03	-0.01	0.06	0.08	0.00	0.05	0.13	-0.03	0.24	0.22	0.16	0.27
MN_FENCR	-0.10	-0.15	-0.09	0.11	-0.05	-0.09	-0.13	0.40	0.19	0.15	0.12	0.21
MN_MO	-0.31	-0.35	-0.30	-0.01	-0.04	-0.21	-0.15	-0.31	0.22	0.28	-0.28	0.11
MN_FECRI	-0.11	-0.16	-0.10	0.02	-0.08	-0.12	-0.10	0.28	0.33	0.00	-0.04	0.29
MN_FELIV	-0.10	-0.15	-0.08	0.07	-0.07	-0.10	-0.11	0.40	0.27	0.10	0.06	0.27
pH	-0.71	-0.82	-0.73	-0.25	-0.29	-0.68	-0.69	0.00	-0.09	0.23	-0.41	-0.22
AMOSTRA	ZN_NH4A	ZN_MNO	ZN_FENC	ZN_MO	ZN_FECR	ZN_FELIV	FE_NH4A	FE_MNOX	FE_FENC	FE_MO	FE_FECRI	FE_FELIV
CU_NH4AC	-0.13	0.65	0.61	0.70	-0.14	0.08	1.00	0.93	0.39	0.92	0.14	0.33
CU_MNOX	0.06	0.91	0.88	0.92	-0.20	0.04	0.88	0.98	0.39	0.77	0.23	0.42
CU_FENCR	-0.12	0.68	0.65	0.73	-0.13	0.09	1.00	0.94	0.39	0.91	0.15	0.34
CU_MO	0.28	0.59	0.61	0.53	0.00	0.05	-0.18	0.18	0.03	-0.25	0.35	0.37
CU_FECRI	0.40	0.61	0.70	0.64	-0.13	-0.07	-0.07	0.28	0.11	-0.14	0.27	0.33
CU_FELIV	0.23	0.90	0.96	0.96	-0.18	0.01	0.58	0.81	0.33	0.46	0.31	0.47
PB_NH4AC	0.05	0.83	0.92	0.88	-0.26	-0.04	0.79	0.91	0.34	0.67	0.09	0.26
PB_MNOX	-0.02	0.42	0.32	0.31	-0.26	-0.24	-0.04	0.15	-0.14	-0.17	0.23	0.18
PB_FENCR	-0.10	0.27	0.52	0.33	-0.31	-0.20	0.37	0.36	0.06	0.22	-0.22	-0.19
PB_MO	0.07	0.08	0.18	0.06	-0.33	-0.32	-0.18	-0.07	-0.08	-0.32	0.24	0.21
PB_FECRI	0.03	0.68	0.54	0.70	0.02	0.17	0.57	0.70	0.26	0.55	0.21	0.33
PB_FELIV	-0.08	0.48	0.66	0.55	-0.28	-0.13	0.54	0.57	0.14	0.39	-0.13	-0.06
ZN_NH4AC	1.00	0.12	0.19	0.13	-0.20	-0.23	-0.13	-0.02	-0.16	-0.23	-0.02	-0.09
ZN_MNOX	0.12	1.00	0.89	0.91	-0.05	0.15	0.63	0.87	0.27	0.52	0.27	0.41
ZN_FENCR	0.19	0.89	1.00	0.93	-0.24	-0.03	0.60	0.82	0.37	0.46	0.20	0.37
ZN_MO	0.13	0.91	0.93	1.00	-0.20	0.01	0.68	0.89	0.34	0.63	0.35	0.52
ZN_FECRI	-0.20	-0.05	-0.24	-0.20	1.00	0.97	-0.14	-0.11	0.38	-0.09	-0.31	-0.17
ZN_FELIV	-0.23	0.15	-0.03	0.01	0.97	1.00	0.08	0.13	0.52	0.10	-0.25	-0.05
FE_NH4AC	-0.13	0.63	0.60	0.68	-0.14	0.08	1.00	0.92	0.39	0.92	0.13	0.32
FE_MNOX	-0.02	0.87	0.82	0.89	-0.11	0.13	0.92	1.00	0.40	0.84	0.22	0.41
FE_FENCR	-0.16	0.27	0.37	0.34	0.38	0.52	0.39	0.40	1.00	0.35	-0.25	0.15
FE_MO	-0.23	0.52	0.46	0.63	-0.09	0.10	0.92	0.84	0.35	1.00	0.21	0.37
FE_FECRI	-0.02	0.27	0.20	0.35	-0.31	-0.25	0.13	0.22	-0.25	0.21	1.00	0.92
FE_FELIV	-0.09	0.41	0.37	0.52	-0.17	-0.05	0.32	0.41	0.15	0.37	0.92	1.00
MN_NH4AC	-0.16	0.61	0.59	0.67	-0.15	0.06	0.99	0.90	0.37	0.92	0.17	0.35
MN_MNOX	-0.20	0.03	0.07	-0.05	0.57	0.62	0.03	0.07	0.40	-0.06	-0.26	-0.11
MN_FENCR	-0.24	-0.14	-0.13	-0.12	0.04	0.01	-0.10	-0.18	-0.03	-0.13	0.26	0.24
MN_MO	0.17	-0.35	-0.13	-0.34	0.41	0.38	-0.31	-0.32	0.32	-0.40	-0.44	-0.34
MN_FECRI	-0.11	-0.19	-0.12	-0.13	-0.19	-0.24	-0.11	-0.21	-0.24	-0.12	0.16	0.05
MN_FELIV	-0.19	-0.15	-0.13	-0.12	-0.11	-0.14	-0.10	-0.19	-0.20	-0.12	0.26	0.17
pH	0.02	-0.79	-0.70	-0.75	0.05	-0.16	-0.70	-0.83	-0.34	-0.73	-0.32	-0.49
		AMOSTRA	MN_NH4A	MN_MNO	MN_FENC	MN_MO	MN_FECR	MN_FELI	PH			
		CU_NH4AC	0.99	0.03	-0.10	-0.31	-0.11	-0.10	-0.71			
		CU_MNOX	0.86	-0.01	-0.15	-0.35	-0.16	-0.15	-0.82			
		CU_FENCR	0.99	0.06	-0.09	-0.30	-0.10	-0.08	-0.73			
		CU_MO	-0.18	0.08	0.11	-0.01	0.02	0.07	-0.25			
		CU_FECRI	-0.07	0.00	-0.05	-0.04	-0.08	-0.07	-0.29			

ANEXO 16.

AMOSTRA	MN_NH4A	MN_MNO	MN_FENC	MN_MO	MN_FECR	MN_FELI	pH
CU_FELIV	0.57	0.05	-0.09	-0.21	-0.12	-0.10	-0.68
PB_NH4AC	0.79	0.13	-0.13	-0.15	-0.10	-0.11	-0.69
PB_MNOX	0.00	-0.03	0.40	-0.31	0.28	0.40	0.00
PB_FENCR	0.40	0.24	0.19	0.22	0.33	0.27	-0.09
PB_MO	-0.17	0.22	0.15	0.28	0.00	0.10	0.23
PB_FECRI	0.59	0.16	0.12	-0.28	-0.04	0.06	-0.41
PB_FELIV	0.57	0.27	0.21	0.11	0.29	0.27	-0.22
ZN_NH4AC	-0.16	-0.20	-0.24	0.17	-0.11	-0.19	0.02
ZN_MNOX	0.61	0.03	-0.14	-0.35	-0.19	-0.15	-0.79
ZN_FENCR	0.59	0.07	-0.13	-0.13	-0.12	-0.13	-0.70
ZN_MO	0.67	-0.05	-0.12	-0.34	-0.13	-0.12	-0.75
ZN_FECRI	-0.15	0.57	0.04	0.41	-0.19	-0.11	0.05
ZN_FELIV	0.06	0.62	0.01	0.38	-0.24	-0.14	-0.16
FE_NH4AC	0.99	0.03	-0.10	-0.31	-0.11	-0.10	-0.70
FE_MNOX	0.90	0.07	-0.18	-0.32	-0.21	-0.19	-0.83
FE_FENCR	0.37	0.40	-0.03	0.32	-0.24	-0.20	-0.34
FE_MO	0.92	-0.06	-0.13	-0.40	-0.12	-0.12	-0.73
FE_FECRI	0.17	-0.26	0.26	-0.44	0.16	0.26	-0.32
FE_FELIV	0.35	-0.11	0.24	-0.34	0.05	0.17	-0.49
MN_NH4AC	1.00	0.05	0.00	-0.30	-0.01	0.01	-0.67
MN_MNOX	0.05	1.00	0.12	0.77	-0.21	-0.04	0.13
MN_FENCR	0.00	0.12	1.00	0.05	0.88	0.97	0.33
MN_MO	-0.30	0.77	0.05	1.00	-0.11	-0.06	0.44
MN_FECRI	-0.01	-0.21	0.88	-0.11	1.00	0.96	0.31
MN_FELIV	0.01	-0.04	0.97	-0.06	0.96	1.00	0.32
pH	-0.67	0.13	0.33	0.44	0.31	0.32	1.00

MATRIZ DE CORRELAÇÕES SIGNIFICANTES DOS SEDIMENTOS PARA p<0.05

elem	MO	CU	PB	ZN	AG	NI	CO	MN	FE	AS	U	TH	SR	CD	SB	BI	V	CA	P	LA
MO	1.00	0.49	0.71	0.44	0.61	0.67	0.51	0.62	0.63	0.61	0.62	0.57	-0.27	0.43	0.55	0.49	0.58	0.33	0.34	0.68
CU	0.49	1.00	0.69	0.84	0.78	0.65	0.79	0.50	0.66	0.86	0.40	0.50	-0.06	0.56	0.81	0.70	0.44	0.31	0.56	0.56
PB	0.71	0.69	1.00	0.72	0.77	0.66	0.71	0.67	0.71	0.71	0.57	0.53	-0.26	0.49	0.65	0.55	0.53	0.16	0.61	0.64
ZN	0.44	0.84	0.72	1.00	0.64	0.59	0.84	0.53	0.64	0.65	0.40	0.32	-0.06	0.59	0.61	0.47	0.44	0.29	0.61	0.39
AG	0.61	0.78	0.77	0.64	1.00	0.54	0.52	0.47	0.55	0.86	0.55	0.46	-0.27	0.57	0.88	0.81	0.34	0.17	0.35	0.56
NI	0.67	0.65	0.66	0.59	0.54	1.00	0.80	0.78	0.93	0.65	0.41	0.70	-0.15	0.54	0.55	0.56	0.93	0.48	0.68	0.81
CO	0.51	0.79	0.71	0.84	0.52	0.80	1.00	0.75	0.78	0.61	0.35	0.47	0.00	0.48	0.52	0.43	0.67	0.35	0.68	0.54
MN	0.62	0.50	0.67	0.53	0.47	0.78	0.75	1.00	0.73	0.46	0.45	0.49	-0.23	0.29	0.43	0.41	0.71	0.32	0.53	0.62
FE	0.63	0.66	0.71	0.64	0.55	0.93	0.78	0.73	1.00	0.70	0.38	0.68	-0.15	0.52	0.58	0.50	0.90	0.39	0.68	0.76
AS	0.61	0.86	0.71	0.65	0.86	0.65	0.61	0.46	0.70	1.00	0.43	0.65	-0.15	0.60	0.86	0.75	0.48	0.23	0.43	0.66
U	0.62	0.40	0.57	0.40	0.55	0.41	0.35	0.45	0.38	0.43	1.00	0.42	-0.31	0.45	0.41	0.49	0.32	0.16	0.25	0.51
TH	0.57	0.50	0.53	0.32	0.46	0.70	0.47	0.49	0.68	0.65	0.42	1.00	-0.35	0.45	0.47	0.46	0.63	0.09	0.40	0.88
SR	-0.27	-0.06	-0.26	-0.06	-0.27	-0.15	0.00	-0.23	-0.15	-0.15	-0.31	-0.35	1.00	-0.18	-0.24	-0.17	-0.16	0.14	-0.13	-0.42
CD	0.43	0.56	0.49	0.59	0.57	0.54	0.48	0.29	0.52	0.60	0.45	0.45	-0.18	1.00	0.49	0.63	0.39	0.29	0.44	0.46
SB	0.55	0.81	0.65	0.61	0.88	0.55	0.52	0.43	0.58	0.86	0.41	0.47	-0.24	0.49	1.00	0.77	0.37	0.35	0.36	0.58
BI	0.49	0.70	0.55	0.47	0.81	0.56	0.43	0.41	0.50	0.75	0.49	0.46	-0.17	0.63	0.77	1.00	0.37	0.32	0.36	0.53
V	0.58	0.44	0.53	0.44	0.34	0.93	0.67	0.71	0.90	0.48	0.32	0.63	-0.16	0.39	0.37	0.37	1.00	0.45	0.62	0.75
CA	0.33	0.31	0.16	0.29	0.17	0.48	0.35	0.32	0.39	0.23	0.16	0.09	0.14	0.29	0.35	0.32	0.45	1.00	0.41	0.28
P	0.34	0.56	0.61	0.61	0.35	0.68	0.68	0.53	0.68	0.43	0.25	0.40	-0.13	0.44	0.36	0.36	0.62	0.41	1.00	0.55
LA	0.68	0.56	0.64	0.39	0.56	0.81	0.54	0.62	0.76	0.66	0.51	0.88	-0.42	0.46	0.58	0.53	0.75	0.28	0.55	1.00
CR	0.29	0.16	0.18	0.23	0.06	0.65	0.39	0.42	0.62	0.19	0.18	0.40	-0.16	0.28	0.08	0.15	0.79	0.40	0.43	0.44
MG	0.29	0.31	0.28	0.38	0.14	0.65	0.51	0.53	0.73	0.26	0.13	0.24	0.16	0.17	0.24	0.26	0.73	0.51	0.43	0.33
BA	0.64	0.56	0.68	0.54	0.45	0.91	0.74	0.73	0.91	0.59	0.40	0.73	-0.12	0.44	0.43	0.43	0.92	0.36	0.66	0.80
TI	-0.01	-0.01	0.05	0.05	-0.02	0.17	0.17	0.15	0.09	-0.06	-0.09	-0.11	0.32	-0.14	-0.14	0.06	0.24	0.04	0.02	-0.07
AL	0.56	0.48	0.51	0.46	0.34	0.91	0.69	0.67	0.90	0.53	0.32	0.65	-0.02	0.38	0.39	0.35	0.96	0.43	0.59	0.75
NA	-0.63	-0.48	-0.58	-0.39	-0.52	-0.67	-0.44	-0.57	-0.64	-0.55	-0.55	-0.76	0.69	-0.44	-0.51	-0.46	-0.64	-0.22	-0.48	-0.86
K	0.68	0.58	0.66	0.51	0.50	0.94	0.70	0.72	0.92	0.65	0.45	0.81	-0.26	0.48	0.52	0.49	0.93	0.39	0.65	0.91
W	0.48	0.11	0.22	0.13	0.16	0.14	0.04	0.12	0.17	0.21	0.17	0.15	-0.03	0.12	0.13	0.11	0.13	0.00	0.08	0.14
ZR	0.53	0.43	0.62	0.43	0.53	0.73	0.48	0.58	0.70	0.55	0.45	0.69	-0.30	0.43	0.40	0.45	0.73	0.20	0.50	0.76
CE	0.63	0.56	0.61	0.38	0.54	0.82	0.56	0.61	0.76	0.66	0.47	0.89	-0.35	0.47	0.56	0.51	0.75	0.28	0.55	0.98
SN	0.58	0.81	0.85	0.78	0.80	0.53	0.66	0.51	0.62	0.82	0.39	0.52	-0.20	0.50	0.73	0.54	0.38	0.01	0.50	0.56
Y	0.69	0.59	0.72	0.54	0.60	0.80	0.60	0.67	0.77	0.67	0.59	0.83	-0.39	0.52	0.54	0.51	0.73	0.30	0.54	0.91
NB	0.51	0.46	0.62	0.39	0.57	0.53	0.42	0.48	0.47	0.52	0.45	0.54	-0.10	0.26	0.39	0.50	0.46	0.08	0.26	0.59
BE	0.47	0.44	0.53	0.40	0.44	0.77	0.51	0.55	0.73	0.54	0.39	0.72	-0.24	0.56	0.40	0.49	0.73	0.29	0.52	0.77
SC	0.60	0.48	0.58	0.48	0.39	0.93	0.70	0.74	0.91	0.51	0.40	0.64	-0.17	0.38	0.40	0.38	0.97	0.41	0.61	0.77
LI	0.51	0.48	0.48	0.42	0.33	0.88	0.64	0.64	0.89	0.54	0.32	0.75	-0.18	0.38	0.44	0.34	0.91	0.40	0.59	0.82
S	0.57	0.84	0.78	0.77	0.72	0.57	0.68	0.44	0.62	0.77	0.41	0.42	-0.05	0.51	0.68	0.62	0.40	0.37	0.65	0.50
RB	0.69	0.61	0.68	0.51	0.55	0.91	0.67	0.69	0.88	0.68	0.50	0.84	-0.36	0.50	0.56	0.51	0.88	0.37	0.63	0.94
HF	0.26	0.28	0.36	0.28	0.24	0.37	0.25	0.25	0.38	0.34	0.13	0.41	-0.09	0.18	0.23	0.18	0.40	0.18	0.27	0.43
elem	CR	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	CE	SN	Y	NB	BE	SC	LI	S	RB	HF	
MO	0.29	0.29	0.64	-0.01	0.56	-0.63	0.68	0.48	0.53	0.63	0.58	0.69	0.51	0.47	0.60	0.51	0.57	0.69	0.26	
CU	0.16	0.31	0.56	-0.01	0.48	-0.48	0.58	0.11	0.43	0.56	0.81	0.59	0.46	0.44	0.48	0.48	0.84	0.61	0.28	
PB	0.18	0.28	0.68	0.05	0.51	-0.58	0.66	0.22	0.62	0.61	0.85	0.72	0.62	0.53	0.58	0.48	0.78	0.68	0.36	
ZN	0.23	0.38	0.54	0.05	0.46	-0.39	0.51	0.13	0.43	0.38	0.78	0.54	0.39	0.40	0.48	0.42	0.77	0.51	0.28	
AG	0.06	0.14	0.45	-0.02	0.34	-0.52	0.50	0.16	0.53	0.54	0.80	0.60	0.57	0.44	0.39	0.33	0.72	0.55	0.24	
NI	0.65	0.65	0.91	0.17	0.91	-0.67	0.94	0.14	0.73	0.82	0.53	0.80	0.53	0.77	0.93	0.88	0.57	0.91	0.37	
CO	0.39	0.51	0.74	0.17	0.69	-0.44	0.70	0.04	0.48	0.56	0.66	0.60	0.42	0.51	0.70	0.64	0.68	0.67	0.25	
MN	0.42	0.53	0.73	0.15	0.67	-0.57	0.72	0.12	0.58	0.61	0.51	0.67	0.48	0.55	0.74	0.64	0.44	0.69	0.25	
FE	0.62	0.73	0.91	0.09	0.90	-0.64	0.92	0.17	0.70	0.76	0.62	0.77	0.47	0.73	0.91	0.89	0.62	0.88	0.38	
AS	0.19	0.26	0.59	-0.06	0.53	-0.55	0.65	0.21	0.55	0.66	0.82	0.67	0.52	0.54	0.51	0.54	0.77	0.68	0.34	
U	0.18	0.13	0.40	-0.09	0.32	-0.55	0.45	0.17	0.45	0.47	0.39	0.59	0.45	0.39	0.40	0.32	0.41	0.50	0.13	
TH	0.40	0.24	0.73	-0.11	0.65	-0.76	0.81	0.15	0.69	0.89	0.52	0.83	0.54	0.72	0.64	0.75	0.42	0.84	0.41	
SR	-0.16	0.16	-0.12	0.32	-0.02	0.69	-0.26	-0.03	-0.30	-0.35	-0.20	-0.39	-0.10	-0.24	-0.17	-0.18	-0.05	-0.36	-0.09	
CD	0.28	0.17	0.44	-0.14	0.38	-0.44	0.48	0.12	0.43	0.47	0.50	0.52	0.26	0.56	0.38	0.38	0.51	0.50	0.18	
SB	0.08	0.24	0.43	-0.14	0.39	-0.51	0.52	0.13	0.40	0.56	0.73	0.54	0.39	0.40	0.40	0.44	0.68	0.56	0.23	
BI	0.15	0.26	0.43	0.06	0.35	-0.46	0.49	0.11	0.45	0.51	0.54	0.51	0.50	0.49	0.38	0.34	0.62	0.51	0.18	
V	0.79	0.73	0.92	0.24	0.96	-0.64	0.93	0.13	0.73	0.75	0.38	0.73	0.46	0.73	0.97	0.91	0.40	0.88	0.40	
CA	0.40	0.51	0.36	0.04	0.43	-0.22	0.39	0.00	0.20	0.28	0.01	0.30	0.08	0.29	0.41	0.40	0.37	0.37	0.18	
P	0.43	0.43	0.66	0.02	0.59	-0.48	0.65	0.08	0.50	0.55	0.50	0.54	0.26	0.52	0.61	0.59	0.65	0.63	0.27	
LA	0.44	0.33	0.80	-0.07	0.75	-0.86	0.91	0.14	0.76	0.98	0.56	0.91	0.59	0.77	0.77	0.82	0.50	0.94	0.43	
CR	1.00	0.66	0.66	0.38	0.69	-0.49	0.61	0.09	0.63	0.45	0.02	0.50	0.31	0.59	0.73	0.67	0.16	0.60	0.38	
MG	0.66	1.00	0.65	0.33	0.75	-0.23	0.59	0.09	0.42	0.32	0.15	0.41	0.20	0.45	0.74	0.68	0.32	0.50	0.18	
BA	0.66	0.65	1.00	0.22	0.92	-0.66	0.94	0.14	0.78	0.82	0.53	0.84	0.59	0.80	0.91	0.87	0.54	0.90	0.45	
TI	0.38	0.33	0.22	1.00	0.21	0.21	0.06	-0.03	0.38	-0.04	-0.09	0.03	0.57	0.05	0.26	0.07	0.02	0.00	0.28	
AL	0.69	0.75	0.92	0.21	1.00	-0.55	0.93	0.12	0											

ANEXO 17.

elem	CR	MG	BA	TI	AL	NA	K	W	ZR	CE	SN	Y	NB	BE	SC	LI	S	RB	HF
CE	0.45	0.32	0.82	-0.04	0.76	-0.82	0.91	0.09	0.75	1.00	0.53	0.89	0.60	0.79	0.76	0.84	0.49	0.93	0.44
SN	0.02	0.15	0.53	-0.09	0.41	-0.49	0.55	0.20	0.47	0.53	1.00	0.59	0.50	0.40	0.42	0.40	0.79	0.56	0.34
Y	0.50	0.41	0.84	0.03	0.73	-0.83	0.87	0.19	0.85	0.89	0.59	1.00	0.68	0.78	0.76	0.78	0.58	0.92	0.52
NB	0.31	0.20	0.59	0.57	0.45	-0.45	0.54	0.14	0.80	0.60	0.50	0.68	1.00	0.49	0.51	0.41	0.46	0.57	0.54
BE	0.59	0.45	0.80	0.05	0.73	-0.67	0.80	0.05	0.72	0.79	0.40	0.78	0.49	1.00	0.74	0.74	0.42	0.80	0.41
SC	0.73	0.74	0.91	0.26	0.96	-0.64	0.94	0.12	0.76	0.76	0.42	0.76	0.51	0.74	1.00	0.92	0.45	0.89	0.38
LI	0.67	0.68	0.87	0.07	0.93	-0.68	0.93	0.04	0.69	0.84	0.40	0.78	0.41	0.74	0.92	1.00	0.41	0.90	0.40
S	0.16	0.32	0.54	0.02	0.42	-0.43	0.54	0.22	0.46	0.49	0.79	0.58	0.46	0.42	0.45	0.41	1.00	0.56	0.31
RB	0.60	0.50	0.90	0.00	0.87	-0.86	0.98	0.16	0.79	0.93	0.56	0.92	0.57	0.80	0.89	0.90	0.56	1.00	0.45
HF	0.38	0.18	0.45	0.28	0.40	-0.36	0.42	0.14	0.61	0.44	0.34	0.52	0.54	0.41	0.38	0.40	0.31	0.45	1.00

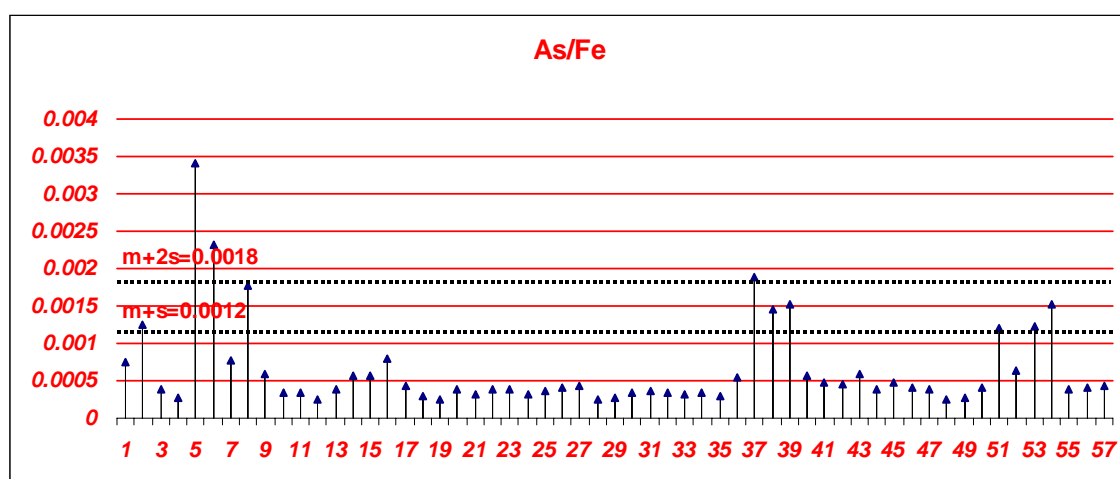


Fig. 7.5.3.7. – Representação da relação As/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.00035 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **As/Fe= 0.00031 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

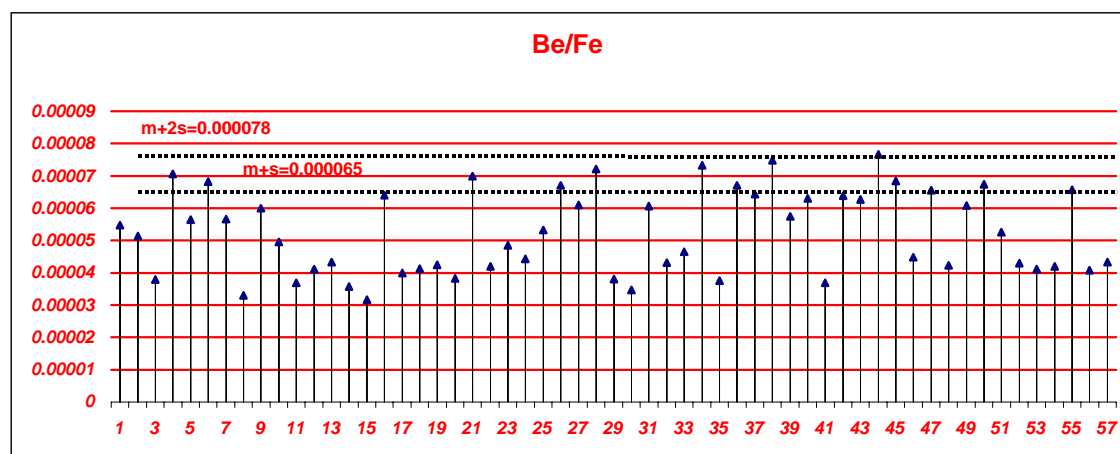


Fig. 7.5.3.8. – Representação da relação Be/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.00005** (valores de fundo).

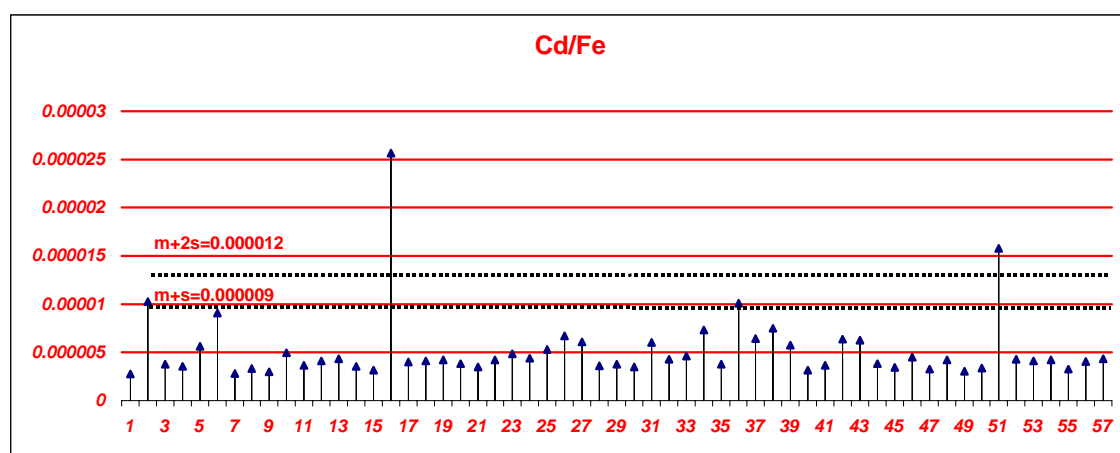


Fig. 7.5.3.9. – Representação da relação Cd/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.000005 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Cd/Fe=0.0000028 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

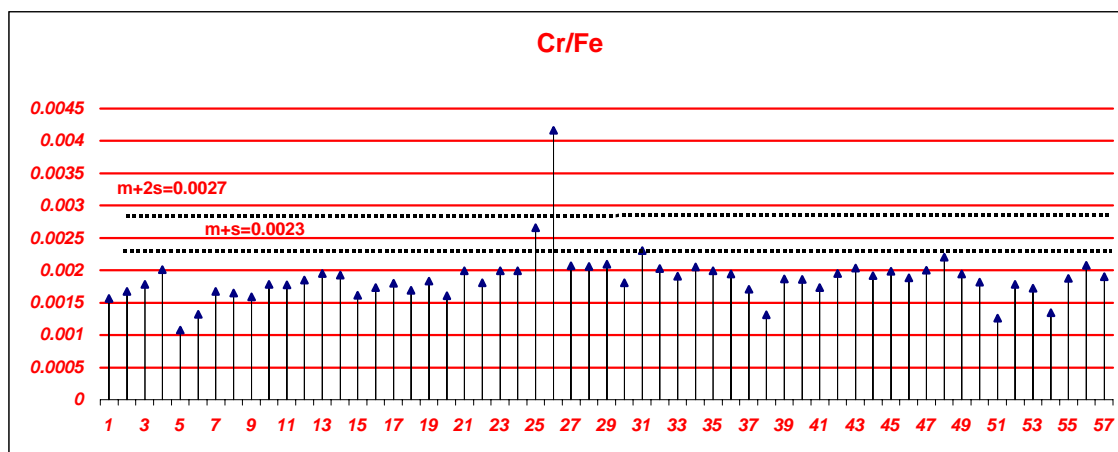


Fig. 7.5.3.10. – Representação da relação Cr/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.002 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Cr/Fe=0.0009 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

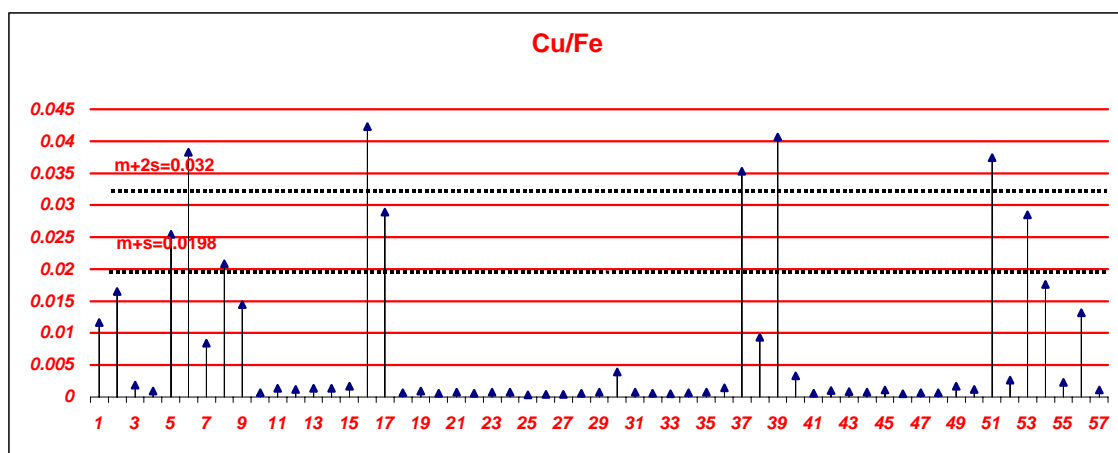


Fig. 7.5.3.11. – Representação da relação Cu/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.0006 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Cu/Fe= 0.0008 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

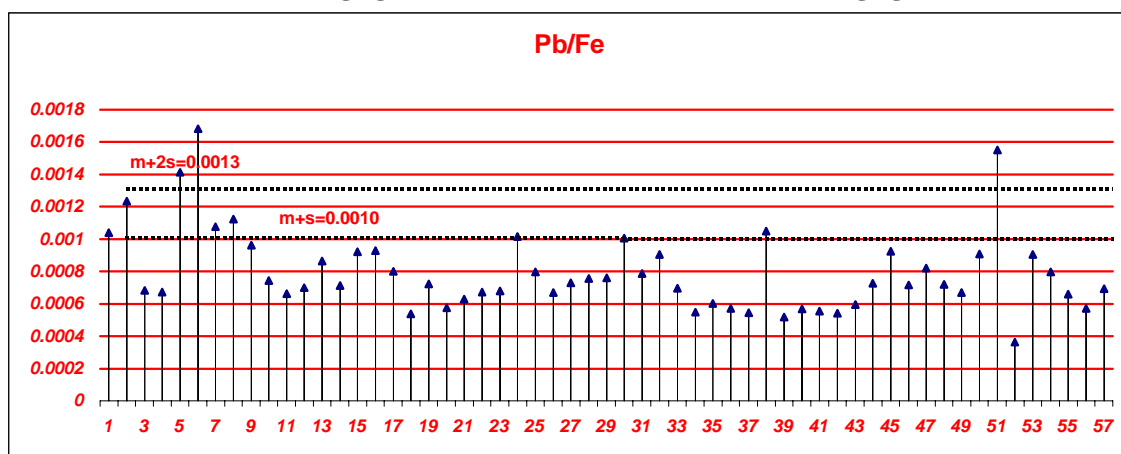


Fig. 7.5.3.12. – Representação da relação Pb/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.0007 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Pb/Al=0.0006 mg kg^{-1}** (valores de fundo).

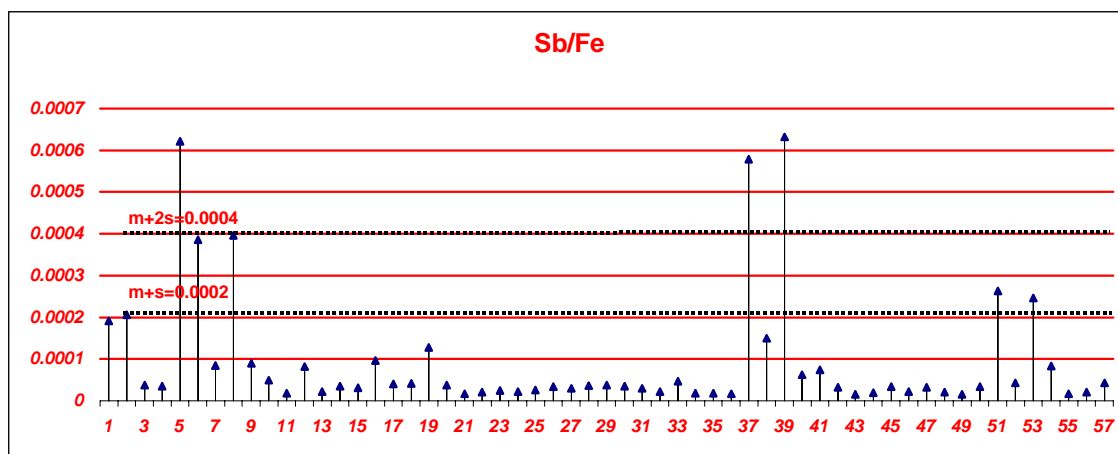


Fig. 7.5.3.13. – Representação da relação Sb/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.00005 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Sb/Fe=0.00003 mg kg^{-1}** considerados neste caso valores de fundo.

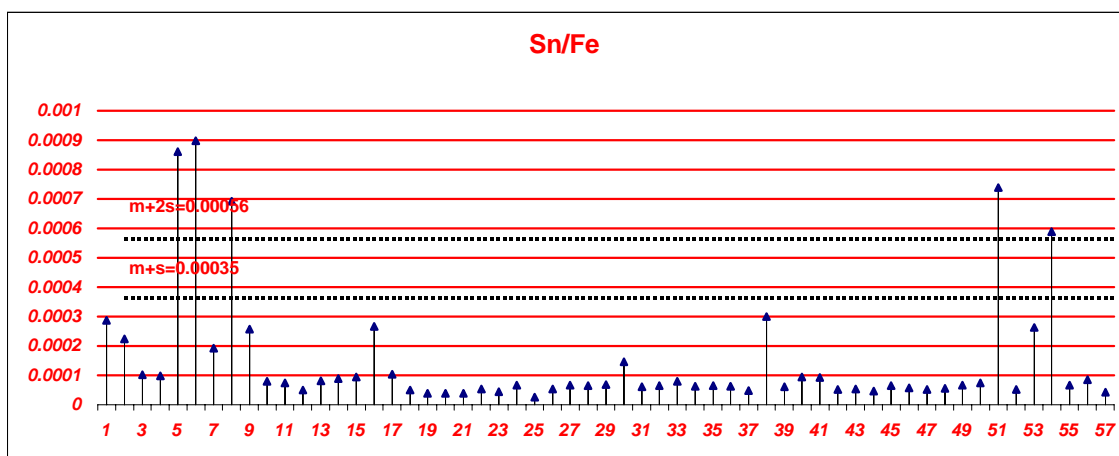


Fig. 7.5.3.14. – Representação da relação Sn/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.00009 mg kg^{-1}** considerado neste caso valor de fundo.

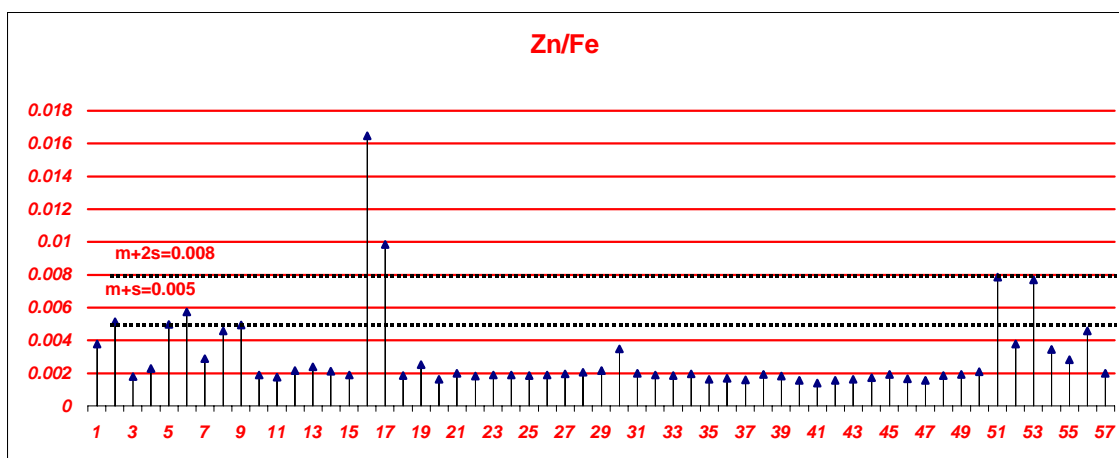


Fig. 7.5.3.15. – Representação da relação Zn/Fe em mg kg^{-1} no eixo do Y e as amostras no eixo dos X, $m+s$ é o valor da média mais um desvio padrão e $m+2s$ é a média mais dois desvios padrões. O valor da relação **medianaCAH/Fe=0.0019 mg kg^{-1}** e de FERREIRA,2000 **Zn/Fe=0.0025 mg kg^{-1}** (valores de fundo).